

Библиографическое описание
этого издания помещено в
„Летописи Укр. печати“, „Кар-
точном реперт.“ и других ука-
зателях Укр. Книж. Палаты.

Т. Т. 47 — 5 — 2

VORLESUNGEN
ÜBER ATOMMECHANIK
VON
Dr. MAX BORN

Ответственный редактор *К. Р. Иршенко*

Техоформленне *Ц. И. Подольский*

Типография Государственного научно-технического издательства Украины
Киев, ул. Воровского, 42.

Уполномоч. Главлита № 1065(588). Зак. № 409.

Тираж 3000—19³/₄ лис.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Название этих лекций, прочитанных мною в зимнем семестре 1923 — 24 г. в Геттингене, — „атомная механика“ — аналогично названию „небесная механика“.

Так как она граничит с частью теоретической астрономии, предметом которой являются вычисления траектории небесных тел с помощью механических законов, — то поэтому и слово „атомная механика“ должно выражать то обстоятельство, что здесь истолковываются данные атомной физики с особенной точки зрения — с точки зрения применения принципов механики.

В этом заключается разгадка того, почему в этой книге речь идет об опыте дедуктивного изложения атомной теории. Я надеюсь рассеять существующее и по сей день мнение о незрелости этой теории указанием, что вся суть здесь заключается в логическом эксперименте, смысл которого состоит в начертании пределов сохранения принципов атомной и квантовой теорий, считающихся действительными и сегодня. Чтобы уже в самом названии выразить эту программу, я назвал эту книгу 1-ым томом; поэтому 2-й том будет содержать высшее приближение к „окончательной“ атомной механике.

Я знаю, что обещание издать 2-й том в сущности является смелым, так как в настоящий момент я располагаю лишь незначительными и неясными указаниями о тех поправках, которые необходимо ввести в классические законы при выяснении свойств атомов. К этим законам я причисляю закон мультиплетов Гайзенберга, аномальный эффект Зеемана, новую теорию излучения Бора, Крамерса и Слатера, теорему Крамерса, возникшую на этой почве, и, в такой же степени, общие соображения о годности квантовых принципов в теории возмущения (о чем сообщено кратко).

Но как ни обилен весь этот материал, его все же даже приблизительно не хватит для создания дедуктивной теории; поэтому „2-й том“, вероятно, еще много лет останется ненаписанным, но возможное появление его может служить некоторым объяснением цели и смысла этой книги. Она не рассчитана на тех, кто впервые занимается атомным исследованием или желает получить лишь некоторые представления о теоретических проблемах этой области. Краткие сведения, приведенные во введении, мало помогут тем, кто никогда еще прежде не имел дела с этими проблемами.

Цель этого обзора не является некоторым введением в область науки, а заключается в установлении эмпирических фактов, которые должны служить логическим фундаментом строящегося здания. Кто хочет изучать атомную физику, не затрудняя себя исканием оригиналов, должен обратиться к книге Зоммерфельда „Строение атома и спектральные линии“.

Если он овладеет этим трудом, то книга, лежащая перед ним, не будет представлять никакой трудности,—наоборот, многое ему покажется известным, так как большое число разделов этой книги почти не отличается по содержанию от разделов книги Зоммерфельда.

Но и в этих общих по содержанию отделах легко заметить определенную разницу. В некоторых местах нашего изложения господствует механическая дедуктивная точка зрения; отдельные эмпирические факты приводятся лишь там, где они наиболее существенно служат освещению, подтверждению или опровержению теоретического хода мыслей. С другой стороны, существует разница в подчеркивании известных характерных положений квантовой теории. Что касается отношений моих взглядов к тем, которые принадлежат Бору и его школе, то мне не известно ни одного противоречия в этих взглядах.

В особенности я не чувствую никакой разницы в утверждениях моих и копенгагенской школы о том, что до совершенной квантовой механики еще достаточно далеко.

Тем, что мне удалось издать эти лекции, я обязан в первую очередь моему сотруднику ассистенту д-ру Фридриху Гунду.

Им была составлена большая часть текста, которую я переработал лишь незначительно. Многие затронутые мною соображения были им самостоятельно разработаны и изложены. Сюда относится положение об однозначности переменных действия, являющееся, по моему мнению, основным положением „сегодняшней“ квантовой теории.

Доказательство, приведенное Гундом, является центральным пунктом во второй главе (§ 15).

Далее, приведенное в третьей главе изложение теории периодической системы Бора в большей своей части принадлежит Гунду.

Выношу также благодарность и другим сотрудникам: д-ру В. Гайзенбергу, поддерживавшему нас всегда своими советами и давшему наброски некоторых параграфов (напр., последнего об атоме гелия); д-ру Л. Нордгайму, оказавшему помощь в изложении теории возмущений, и д-ру Г. Корнфельду, проверившему многочисленные вычисления. При чтении корректур принимали участие проф. Ф. Райхе, д-р Г. Корнфельд и д-р Ф. Цайлингер.

ВВЕДЕНИЕ

ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

§ 1. Развитие квантовой теории осциллятора из теории излучения

Мы предпосылаем *сжатое изложение физических основ* математической теории атомной механики.

Развитие этих основ имеет два источника: исследование теплового излучения, приведшего к открытию квантовых законов, и исследование *атомного и молекулярного строения*.

Среди всех проявлений атома, могущих быть обнаруженными в физических и химических свойствах тел, *явления излучения* отличаются тем, что они непосредственно указывают на законы и строение основных составных частей материи.

Самые универсальные законы материи выступают в таких явлениях, которые не зависят от природы тел, принимающих участие в этих явлениях.

Именно в этом заключается важность открытия Кирхгофа, показавшего, что тепловое излучение в некоторой закрытой пустоте не зависит от природы, находящейся внутри и образующей стенки субстанции.

В пустоте, заполненной равномерно тепловым излучением и находящейся в равновесии, плотность энергии, приходящейся на интервал частоты $d\nu$, равна $\rho_\nu d\nu$, где ρ_ν — некоторая универсальная функция ν и температуры T . С точки зрения волновой теории, равномерное макроскопическое излучение энергии понимается, как множество волн всевозможных направлений, интенсивностей, частот и фаз, находящихся в статистическом равновесии с испускающими или поглощающими свет частицами материи.

Для теоретических изысканий взаимодействия между излучением и материей по Кирхгофу действительные атомы субстанции можно заменить простыми моделями, не противоречащими, однако, ни одному из известных законов природы.

В качестве простейшей модели атома, способного испускать или поглощать свет, используется гармонический осциллятор.

Здесь движущаяся частица представляет электрон, связанный в определенном равновесном состоянии внутриатомными силами,

причина которых заключается в существовании такой же величины положительного заряда.

Это есть некоторый диполь с изменяющимся во времени моментом (длина \times заряд).

Герц показал, как, на основании уравнений Максвелла, можно высчитать излучение такого колеблющегося диполя. Еще проще получаются вычисления при возбуждении внешними электромагнитными волнами такого резонатора, который используется в классической теории дисперсии для объяснения преломления и поглощения света твердыми телами.

М. Планк произвел статистический подсчет такого взаимодействия. Он нашел, что средняя энергия \bar{W} системы резонаторов с частотой ν пропорциональна средней плотности излучения ρ_ν , причем коэффициент пропорциональности зависит только от ν , но не от T .

$$(1) \quad \rho_\nu = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 \bar{W}.$$

Поэтому полное определение $\rho_\nu(T)$ сводится к определению *средней энергии резонатора* и определяется по законам обыкновенной статистики.

Пусть q — длина некоторого линейного осциллятора; тогда $p = tq$ импульс и

$$W = \frac{m}{2} \dot{q}^2 + \frac{\kappa}{2} q^2 = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{\kappa}{2} q^2$$

энергия

Квази-упругая сила κ с круговой частотой и обыкновенной связана соотношением¹

$$\frac{\kappa}{m} = \omega^2 = (2\pi\nu)^2.$$

При вычислении среднего значения некоторой величины, зависящей от p и q по правилу статистической механики, эта величина множится на весовой множитель $e^{-\beta W}$, где $\beta = \frac{1}{kT}$, после чего идет усреднение по всем состояниям „фазового пространства“ (p, q) . Таким образом в нашем случае средняя энергия

$$\bar{W} = \frac{\iint W e^{-\beta W} dp dq}{\iint e^{-\beta W} dp dq}.$$

На основании этого можно, очевидно, написать

$$\bar{W} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z,$$

где

$$Z = \iint e^{-\beta W} dp dq.$$

¹ В дальнейшем мы будем обозначать всегда через ω число колебаний или оборотов системы за 2π сек. (циклическая частота), а через ν число их за 1 секунду (частота).

Это есть так называемый интеграл состояния.
Вычисление Z дает

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p^2} dp \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta x}{2}} q^2 dq.$$

Известно, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}.$$

Следовательно

$$Z = 2\pi \sqrt{\frac{m}{x}} \cdot \frac{1}{\beta} = \frac{1}{\nu\beta}.$$

Таким образом

$$(2) \quad \bar{W} = \frac{1}{\beta} = kT.$$

Это приводит к следующей формуле плотности излучения:

$$(3) \quad \rho_\nu = \frac{8\pi}{c^3} \nu^3 kT.$$

Мы получили так называемый закон Релея - Джинса. Он противоречит не только простым данным опыта, показывающим, что интенсивность не растет все время с частотой, но и приводит к невозможному следствию бесконечности общей плотности

$$\int_0^{\infty} \rho_\nu d\nu.$$

Формула (3) имеет силу лишь в предельном случае для малых ν (длинных волн). В. Вин установил закон, правильно отражающий падение интенсивности в случае высоких частот. Планк остроумной интерполяцией нашел формулу (вскоре после этого обосновав ее теоретически), выражающую в предельном случае эти два закона. Формула следующая:

$$(4) \quad \rho_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

где h новая натуральная постоянная, так называемая *постоянная Планка*. Так как она стоит в центре всей квантовой теории, то мы дадим ее численное значение, а именно она равна

$$h = 6,54 \cdot 10^{-27} \text{ эрг. сек.}$$

Этому закону излучения, как показывают выражения (4) и (1), соответствует энергия резонаторов:

$$(5) \quad \bar{W} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Чтобы вывести теоретически эту формулу, необходим полнейший отказ от принципов классической механики.

М. Планк заметил, что к цели приводит следующее высказанное им предположение:

Энергия резонаторов должна выражаться не любыми значениями, но лишь такими, которые суть целые кратные числа некоторого элемента энергии W_0 .

Интеграл состояния по гипотезе Планка заменяется суммой

$$(6) \quad Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nW_0}{kT}}.$$

Суммирование этого геометрического ряда дает

$$Z = \frac{1}{1 - e^{-\frac{W_0}{kT}}}.$$

Отсюда следует

$$\bar{W} = \frac{\partial}{\partial \beta} \log (1 - e^{-\beta W_0}) = \frac{W_0 e^{-\beta W_0}}{1 - e^{-\beta W_0}}.$$

Таким образом

$$(7) \quad \bar{W} = \frac{W_0}{e^{\frac{W_0}{kT}} - 1}.$$

Это как раз совпадает с законом Планка (5), где $W_0 = \nu h$. Последнюю зависимость можно обосновать на законе смещения теплового излучения Вина.

Он заключается в объединении термодинамических понятий с принципом Д о п л е р а и устанавливает зависимость плотности излучения от температуры и частоты следующим образом:

$$\rho_\nu = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right).$$

Поэтому энергия резонаторов имеет вид:

$$\bar{W} = \nu F\left(\frac{\nu}{T}\right).$$

Из уравнения (7) вытекает пропорциональность между W_0 и ν .

Важной поддержкой для самой гипотезы Планка о квантах энергии является открытое Эйнштейном свойство *удельных теплот твердых тел*.

Самой простой моделью твердого тела, состоящего из N атомов, может служить система из $3N$ линейных осцилляторов, каждый из которых известным образом заменяет колебание атома в одном из трех направлений пространства. Если вычислить

энергию такой системы, предположив непрерывное распределение ее энергии, то из (2) получится

$$E = 3NkT.$$

Когда речь идет об одной молекуле, то $Nk = R$, и мы получим закон Дюлонга и Пти в форме

$$c_v = \frac{dE}{dT} = 3R = 5,9 \text{ cal},$$

подтверждающейся опытом только для высоких температур; при низких температурах это выражение стремится к нулю.

Эйнштейн вместо классического взял среднее значение энергии по Планку (5) и получил для одной молекулы

$$E = 3RT \frac{\frac{h\nu}{kT}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Последнее выражение более или менее правильно выражает падение c_v для одноатомных веществ при низких температурах (напр., алмаз).

Дальнейшее развитие теории подтвердило основное предположение Эйнштейна.

В то время как принцип Планка встретил поддержку со стороны Эйнштейна, — он все же, относительно обоснований формул излучения, допускает очень веское возражение, заключающееся в том, что соотношение между плотностью излучения ρ и средней энергией резонатора \bar{W} выведено с помощью классической механики и электродинамики, в то время как статистически вычисленная \bar{W} опирается на несовместимый с ними квантовый принцип.

Планк пытался сгладить это противоречие, но дальнейшее развитие науки показало, что классическая теория принципиально не состоятельна для объяснения всего разнообразного множества явлений природы, тогда как *действительными законами атомного мира являются чисто квантовые законы.*

Повторим еще раз, в чем расхождение квантовых законов с законами классической теории.

По классической теории резонатор во время колебаний излучает электромагнитные волны, несущие с собой энергию. *По квантовой теории энергия резонатора во время колебания остается постоянно равной $n \cdot h\nu$. Таким образом, обмен энергией в случае резонатора происходит лишь с изменением n на целые числа „квантовыми скачками“.* Таким образом, необходимо придумать совершенно новую связь между излучением и колебаниями резонатора. Для этого есть два пути: или нужно предположить, что резонатор во время колебаний вообще не излучает и только при некотором квантовом скачке вполне

неясным для нас образом дает излучение частоты ν , причем постоянная энергия (или приобретенная) резонатора забирается (или отдается) эфиром (тогда для элементарного акта закон сохранения энергии оправдывается); или же резонатор излучает во время колебаний и сохраняет все же свою энергию. В этом последнем случае закон сохранения энергии для отдельного процесса искажается, и это может быть поправимо лишь тем, что вероятность перехода от одних состояний постоянных энергий в другие связывается с излучением соответствующим образом.

Первое толкование было господствующим долгое время, и только недавно Бор, Крамерс, Слатер¹ выступили за второе толкование процессов.

Наши выводы в этом томе вообще не будут зависеть от решения в пользу того или другого предположения. Вообще говоря, оба понятия *выражают факт существования движений с постоянной энергией, называемых по Бору „стационарными движениями“*.

§ 2. Общее понятие квантовой теории

С помощью формулы Планка $W_0 = h\nu$ Эйнштейн хотел объяснить с точки зрения квантовой теории совершенно другую область явлений, но при этом получилось новое истолкование этого уравнения, которое оказалось в дальнейшем очень плодотворным. Речь идет об *электро-световом эффекте*. Если на некоторую металлическую поверхность падает свет с частотой ν , то при этом вырываются электроны; оказалось, что интенсивность света влияет лишь на количество, но не на скорость вырвавшихся электронов; последняя зависит скорее от частоты падающего света. Эйнштейн дал выражение

$$\frac{m}{2} v^2 = h\tilde{\nu},$$

сохраняющее силу при достаточно высоких частотах (рентгенов свет), тогда как для низких частот нужно принять во внимание приводящую аддитивно работу вылета. Таким образом получается следующее: электрон, слабо связанный в металле, выбивается падающим светом частоты $\tilde{\nu}$ и получает кинетическую энергию $h\tilde{\nu}$; следовательно, атомный процесс отличается от процесса в резонаторе тем, что он не содержит в себе частоты.

Итак, самым существенным оказалось, что изменение энергии атомной системы и частота световой волны связаны между собой уравнением:

$$(1) \quad h\tilde{\nu} = W_1 - W_2.$$

При этом безразлично, имеет ли атомная система частоту, равную $\tilde{\nu}$ или какую-либо другую, или же вообще таковой не имеет.

¹ Ztschr. f. Physik, Bd. 24, S. 69, 1924.

Уравнение Планка $W = n \cdot W_0$; $W_0 = h\nu$ дает соотношение между числом колебаний резонатора ν и его энергией в стационарном состоянии.

Уравнение Эйнштейна (1) устанавливает связь между изменением энергии атомной системы при переходе из одного состояния в другое — с одной стороны, и частотой $\tilde{\nu}$ монохроматического света, с эмиссией которого связан переход — с другой. Когда Эйнштейн применил эти соотношения для случая отрыва электронов, вследствие падающего света, и для обратного процесса, — воспроизведения падающими электронами света (рентгеновские лучи), — Бор заметил общее значение этого закона для всех процессов, связанных с постоянным переходом стационарных состояний одного в другое под воздействием излучения.

Уравнение по своему смыслу фактически зависит от особенностей тех представлений, которые нам помогают вообразить атомную систему. После того как Бор показал большую плодотворность этого уравнения на примере водородного атома, оно стало называться *условием частот Бора*.

С его помощью возможно двоякое толкование понятий квантовых законов: или частота $\tilde{\nu}$ излучается во время перехода и волновое излучение ведет за собой энергию $h\tilde{\nu}$ (световой квант), или система способна излучать (или поглощать) в определенном квантовом состоянии частоту $\tilde{\nu}$ до тех пор, пока не произойдет квантовый скачок; тогда частота квантовых скачков должна распределяться статистически так, чтобы в среднем излученная или поглощенная энергия равнялась бы произведению $h\tilde{\nu}$ на число элементарных процессов¹.

Применяя условие частот Бора (1) к резонатору, легко установить следующую альтернативу: изменение энергии, возникающее при переходе резонатора из состояния энергии $n_1 h\nu$ в состояние энергии $n_2 h\nu$, равно

$$(n_1 - n_2) h\nu$$

(произведение кванта энергии $h\nu$ на некоторую кратную величину).

По Бору и Эйнштейну это изменение энергии с частотой $\tilde{\nu}$ посылаемого монохроматического излучения должно быть связано следующим соотношением:

$$h\tilde{\nu} = (n_1 - n_2) h\nu.$$

¹ Нельзя высказать предположения, что в каждом отдельном случае система поглощает энергию до тех пор, пока не поглотится энергия излучения $h\tilde{\nu}$: известно, что электросветовой эффект может наступить, прежде чем „полный световой квант“ $h\tilde{\nu}$ попадет на соответствующую металлическую частицу.

Это можно понимать двояким образом. Или как в классической теории необходимо, чтобы излучающаяся частота совпала с частотой резонатора — тогда возможны переходы только между соседними состояниями

$$n_1 - n_2 = 1,$$

или же допускается, что излучающаяся частота света отличается от частоты резонатора на некоторое кратное число; тогда излучение не *монохроматично*, благодаря возможным различным переходам.

Решение в пользу какой-либо из возможностей можно было дать впервые лишь после развития атомной теории Бора, а именно в том смысле, что излучение происходит непременно монохроматически с числом колебаний, определяющимся из условия частот (1). Совпадение же между частотой света и числом колебаний резонатора (т. е. $n_1 - n_2 = 1$) достигается дополнителем законом, регулирующим частоту переходов между состояниями. Этот закон носит название *принципа соответствия*.

Основное различие между квантовой и классической теорией состоит в том, что мы при современном состоянии нашего познания элементарных процессов не можем приписать никакой причины „квантовому скачку“.

В классической же теории переходы из одних состояний в другие происходят причинно, так сказать, принудительным порядком, по уравнениям механики и электродинамики. Здесь вероятные значения величин имеют место в том случае, когда идет речь об определении начальных условий системы с очень большим числом степеней свободы (напр., закон распределения в кинетической теории газов).

Дифференциальные уравнения квантовой теории непригодны при переходах от одних стационарных состояний к другим, вследствие чего здесь необходимо доискиваться других специфических правил.

Эти переходы подобны процессам радиоактивного распада. Именно радиоактивные акты превращения происходят во всех опытах самопроизвольно, не поддаваясь никакому влиянию; здесь может идти речь лишь о статистических законах. Установить, когда распадается один атом, конечно, невозможно; но очень нетрудно это сделать относительно определений процентной части их из огромного общего числа за определенное время или, что то же самое, для каждого радиоактивного перехода можно привести лишь *вероятность*, называемую a_{10} (каждому переходу между двумя стационарными состояниями приписывается такая априорная вероятность). Теоретическое определение этой априорной вероятности является самой глубокой задачей квантовой теории. Единственный путь, ведущий к этой цели, представляет анализ таких процессов, где энергия превращения

при элементарном акте значительно мала по сравнению с общей энергией, но при которых квантовые законы должны переходить в классические.

На этом основывается упомянутый уже выше принцип соответствия Бора, позволяющий сравнивать переходы между стационарными состояниями высших квантовых чисел (напр., при резонаторе большое n) с соответствующими процессами классической теории. Точную формулировку этого принципа мы дадим в процессе дальнейших наших рассуждений.

Некоторое другое применение этой мысли встречается в *новом выводе формул излучения* Планка, благодаря которым квантотеоретические понятия и, в особенности, условие частот Бора получили огромную поддержку. При этом не было сделано никаких дальнейших предположений об излучающей системе, если не считать того, что различные стационарные состояния обладают постоянными энергиями. Выберем между ними два таких состояния с энергиями W_1 и W_2 ($W_1 > W_2$); число их в состоянии статистического равновесия может быть, например, N_1 и N_2 и тогда по принципу Больцмана

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{e^{-\frac{W_2}{kT}}}{e^{-\frac{W_1}{kT}}} = e^{\frac{W_1 - W_2}{kT}},$$

откуда, используя условие частот, получим

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{\frac{h\nu}{kT}}.$$

В классической теории взаимодействие атомной системы с излучением разделяется как бы на *три чередующихся один за другим процесса*.

1. Если система находится в состоянии высших энергий, то энергия излучается произвольно.

2. В зависимости от фаз и амплитуды поле излучения действует на систему, принося к ней или забирая от нее энергию.

Эти процессы называются: а) положительным излучением, когда система поглощает энергию, и в) отрицательным излучением, если система теряет ее.

В обоих последних случаях изменение энергии, внесенное процессом, пропорционально плотности энергии излучения.

Предположим аналогичным образом, что и в *квантовом взаимодействии* между системой и излучением существует *три процесса*, — тогда между двумя энергетическими уровнями W_1 и W_2 происходят следующие переходы:

1. Произвольное уменьшение энергии, благодаря переходу от W_1 и W_2 .

Частота этого процесса пропорциональна числу N_1 систем, находящихся на высшем уровне W_1 , однако будет определяться также и нижней энергией W_2 .

Пусть эта частота равна $A_{12}N_1$.

2а. Увеличение энергии вследствие поля излучения (переход от W_2 к W_1). Пусть частота ее соответствующим образом будет

$$B_{21}N_2\rho_\nu.$$

2б. Уменьшение энергии вследствие поля излучения (переход от W_1 к W_2) с частотой

$$B_{12}N_1\rho_\nu.$$

При этом вопрос об энергии, излучающейся атомной системой, остается открытым, — забирается она или отдается в результате каждого отдельного процесса, и таким образом статистически устанавливается закон сохранения энергии.

Статистическое равновесие состояний N_1 и N_2 требует, чтобы

$$A_{12}N_1 = (B_{21}N_2 - B_{12}N_1)\rho_\nu.$$

Из этого следует

$$(2) \quad \rho_\nu = \frac{A_{12}}{B_{21} \frac{N_2}{N_1} - B_{12}} = \frac{A_{12}}{B_{21} e^{\frac{h\nu}{kT}} - B_{12}}.$$

В этом месте Эйнштейн использует общее положение, что квантовые законы в пределе переходят в классические. Здесь, очевидно, речь идет о предельном случае высоких температур, где $h\nu$ мало по сравнению с kT ; следовательно, закон (2) переходит в закон Релея-Джинса (3) § 1, требуемый по классической теории.

(В остальном он подтверждается опытом для высоких температур)

$$\rho_\nu = \frac{8\pi}{c^3} \tilde{\nu}^2 kT.$$

Здесь ρ_ν для больших T имеет вид

$$\rho_\nu = \frac{A_{12}}{B_{21} - B_{12} + B_{21} \frac{h\nu}{kT} + \dots}$$

а это возможно лишь тогда, когда

$$B_{12} = B_{21}$$

и

$$\frac{A_{12}}{B_{12}} = \frac{8\pi}{c^3} \tilde{\nu}^3 h.$$

Таким образом, действительно получается закон излучения Планка

$$(3) \quad \rho_\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\tilde{\nu}^3}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

Сопоставляя все наши соображения, мы видим, что первоначальная формулировка квантовых законов для резонатора, данная Планком, распадается на два существенно различных требования:

1. Установление стационарных состояний (постоянных энергий), что происходит по уравнению:

$$W = n \cdot \nu \cdot h.$$

Ниже это уравнение будет обобщено на произвольно периодические системы.

2. Условие частот Бора

$$h\tilde{\nu} = W_1 - W_2$$

определяет частоту испускающегося или поглощающегося света при переходе между двумя стационарными состояниями, причем в случае эмиссии частота $\tilde{\nu}$ — положительна, а в случае абсорбции — отрицательна.

К этому относятся еще определенные статистические законы частот стационарных состояний и переходов между ними (главным образом закон соответственности).

§ 3. Представление о строении атома и молекул

После того, как мы познакомились с выводом своеобразных (квантотеоретических) основных законов атомной механики, перейдем к изложению развития понятия *материального субстрата*, при изучении которого находили свое применение эти законы.

После того, как явления электролиза привели впервые к предположению об *атомной структуре электричества* в результате наблюдений над катодными и β -лучами радиоактивных субстанций, были обнаружены носители отрицательного электричества в свободном состоянии.

На основании отклонения этих лучей в электромагнитных полях было определено отношение $\frac{e}{m}$ заряда к массе частиц.

Нашли, что $\frac{e}{m} = 5,31 \cdot 10^{17}$ эл.-ст. единиц на грамм, предполагая, что здесь речь идет о том же самом элементарном кванте электричества, что и при электролизе.

(Это подтверждается также приблизительно и экспериментально).

Такое предположение привело к выводу о том, что отрицательные электрические частички составляют, примерно, 1830-ю часть атома водорода.

Носители отрицательного электричества называются электронами и являются строительными кирпичиками материи, что было доказано оптическими и электрическими опытами.

Вполне точное значение заряда электрона определили с помощью очень незначительных зарядов на масляных каплях или металлических мельчайших частичках. Миликен нашел, что

$$e = 4,77 \cdot 10^{-10} \text{ эл.-ст. ед.}$$

Что же касается *положительного электричества*, то оно всегда связано с массой атомного ядра.

Удалось также получить и положительные лучи (α -лучи радиоактивных веществ). Отклонением в полях частиц при определении

$\frac{e}{m}$ была найдена масса α частицы, оказавшаяся равной атому

гелия, а для частиц каналовых лучей были получены массы атомов газа, в котором производился опыт. Следствием всего этого является то, что *каждый атом состоит из одной положительной частицы, составляющей существенную долю его массы, и некоторого числа электронов.*

В нейтральном атоме число положительных элементарных зарядов равно числу электронов. Вследствие потери атомами электронов, возникают положительные ионы; в случае же присоединения излишних электронов возникают отрицательные ионы.

Относительно величины электронов можно высказать не вполне надежные теоретические соображения, приводящие к величине 10^{-13} см.

Величина положительных частичек была определена Ленардом достаточно точно в результате опытов с проникновением катодных лучей в материю. Он нашел, что лишь исчезающе малая часть материи, заполняющей пространство, остается непроницаемой для быстрых катодных лучей.

В опытах с прохождением α -частиц через материю к вполне аналогичным результатам пришел и Розерфорд.

Изучая длину пробега и рассеивание этих лучей, Розерфорд установил, что размеры положительных частиц, называемые им ядрами, минимум в 10^4 раз меньше размеров атома. Именно до этой границы можно заметить отклонения заряженных частиц вследствие кулоновских сил. Измерения привели также к заключению о заряде положительных частиц в атоме; оказалось, что число элементарных зарядов составляет, приблизительно, половину значения атомного веса. Точно такое же должно быть и число электронов в нейтральном атоме.

Все эти заключения подтверждались в опытах с рассеиванием рентгеновских лучей; именно, величина рассеивания зависит менее всего (при слабо связанных электронах) от их числа. Просматривая всю совокупность атомов, можно вывести „*периодическую систему*“, установленную на основании химических опытов. В ней элементы расположены в определенной последовательности, и существенным является последовательность атомных весов, хотя и существуют некоторые отклонения (например, *A* и *K*).

Выведенное выше заключение о том, что число зарядов ядра приблизительно равно половине атомного веса, привело Вандер-Брокка к гипотезе, предполагающей точное совпадение числа зарядов ядра с номером атома в периодической системе (атомный номер или порядковое число).

После того, как на основании открытия Лауса, была основана Бракром рентгеноскопия, предположение Вандер-Брокка нашло свое подтверждение в исследованиях Мозейля о характере рентгеновского спектра элементов.

Он нашел, что все элементы имеют одинаковый рентгеновский спектр, сдвигаются лишь все линии с увеличением атомного номера к высшим числам колебаний, причем корень из частоты растет приблизительно на одно и то же число от одного элемента к другому.

В этом заключается фундаментальный характер атомного числа, в противоположность атомному весу. По однородности рентгеновских спектров можно судить об однородности некоторых особенностей строения атома. Предположим, что строение атома, т. е. число и расположение электронов, существенно определяется его ядерным зарядом; тогда необходимо сделать заключение о тесной связи между зарядом ядра и атомным номером.

И, действительно, точная теория рентгеновских спектров, предполагая равенство обеих величин, дает закон Мозейля, приведенный нами ниже.

Итак, мы имеем следующую картину атома с порядковым номером Z :

Он состоит из Z -кратно заряженного ядра¹, составляющего почти всю массу атома, и в нейтральном состоянии из Z электронов, которые по представлению Розерфорда вращаются вокруг ядра, подобно планетам в солнечной системе. При этом удерживающие силы суть силы электростатического происхождения, т. е. силы взаимодействия заряженных частиц.

¹ Новые исследования Дж. Томсона, Розерфорда, Астона, Демпстера показали, что ядра в свою очередь состоят из электронов и ядер водорода, носящих название протонов. Этим подтверждается старая гипотеза Прюта, правда, в немногочисленной форме. Отклонение атомных весов от целых чисел, что не могла объяснить прежде эта гипотеза, можно свести теперь к изотопии и дефекту массы, но область ядерной механики еще мало известна, и мы на ней не будем останавливаться.

В процессе производства опытов на основании этих представлений и установления классических законов механической теории атома встретились со следующим затруднением: система движущихся электрических зарядов, как это предполагает модель Бора, благодаря электромагнитному излучению должна была бы все время терять энергию и поэтому мало-помалу разрушиться. С другой стороны, все старания вывести на основании классических законов доказательство своеобразного строения спектральных серий и, в особенности, накопления линий на концах, оказались совершенно бесплодными. Бору удалось, ценою отказа от классических законов и привлечения к этому квантовых положений, преодолеть принципиально эти трудности. Он предполагает существование дискретных стационарных состояний, устанавливающихся на основании квантовых условий, и требует посредством условия частот (1) § 2 регулировки обмена энергии между этими состояниями и полем излучения.

Существование некоторого состояния минимальной энергии, не могущей по произволу оставить атом, гарантирует абсолютную устойчивость атома, что необходимо требуется опытом.

Далее ему удалось соответствующим обобщением предположения Планка высчитать уровни энергии водородного атома, преобразовав формулы так, что условие частот приводит прямо к наблюдаемому спектру (формула Бальмера). Он дает также принцип установления квантовых условий в самых запутанных случаях, но об этом речь будет идти в дальнейшем.

Основные представления Бора (дискретные стационарные состояния, частотное условие) получили непосредственное свое подтверждение сперва в опытах Франка и Герца, а затем и в опытах многих других исследователей. Опыты эти состоят в том, что с помощью обстреливания атомов электронами к первым подводится определенное количество энергии, после чего наблюдается прерывное нарушение стационарных состояний, причина которого заключается в мгновенной потере энергии падающих электронов, что обнаруживается благодаря мгновенным одновременным вспышкам спектральных линий, определяющих переходы одних энергетических состояний в другие.

Вполне аналогичные опытные данные получены в области рентгеновских лучей, где появление эмиссионных линий и краев абсорбции связано с отдаваемой при ударах энергией электронов (напряжение возбуждения).

Как в оптической, так и рентгеновской области по изменению подводимой энергии и частоте лучей, из условия частот, можно определить постоянную h , не используя при этом ни атома, ни квантового перехода. Таким образом, найденная h очень хорошо совпадает с найденной посредством измерения теплоизлучения.

Не только строение атомов, но и их совокупности, т. е. молекулы и протяженные тела, для которых имеют место законы движения, подчинены квантовым правилам.

К этому принадлежит, например, точный вывод теории удельной теплоемкости твердых тел, затем выводы теории полосатых спектров молекул, о которых нам еще придется подробно говорить в дальнейшем.

В заключение сформулируем кратко мысль, приведшую к боровской теории атома.

Существует два основных опытных данных:

Первое — стабильность атома, и второе — негодность классической механики и электродинамики для макроскопических процессов.

Однако, применение классической теории к атомным процессам приводит к противоречию со стабильностью, благодаря чему возникает задача создать одну „атомную механику“, не содержащую этих противоречий. Эта механика имеет ту особенность, что на место непрерывного разнообразия состояний *выступает дискретное разнообразие, описываемое „квантовыми числами“.*

ГЛАВА ПЕРВАЯ

ТЕОРИЯ ГАМИЛЬТОНА-ЯКОБИ

§ 4. Уравнение движения и принцип Гамильтона

Исходным пунктом всех дальнейших рассуждений будут служить уравнения движения Ньютона системы свободных материальных точек.

$$(1) \quad \frac{d}{dt}(m_k v_k) = \mathfrak{R}_k,$$

где m_k обозначает массу k -ой точки, а v_k —ее скорость и \mathfrak{R}_k —действующую на нее силу. Произведение $m_k v_k$ называется *импульсом* или *количеством движения*. В таком смысле уравнение (1) сохраняется и тогда, когда масса зависит от величины скорости по теории относительности Эйнштейна.

Во многих случаях система уравнений (1) имеет то же значение, что и вариационный принцип, так называемый *принцип Гамильтона*.

$$(2) \quad \int_{t_1}^{t_2} L dt = \text{экстремум.}$$

Здесь L —определенная функция координат и скоростей всех точек, а при некоторых обстоятельствах также и времени.

Экстремальность надо понимать следующим образом: в моменты времени t_1 и t_2 конфигурация (координаты) материальной системы задана и ищется такое движение (координаты, как функции времени), которое переводит систему из первой конфигурации во вторую таким образом, что интеграл имеет экстремум¹. Существенное преимущество такого вариационного принципа заключается в том, что он не зависит от системы координат (2). Вариационный принцип, как необходимое условие, дает уравнение Лагранжа².

$$(3) \quad \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_k} - \frac{\partial L}{\partial x_k} = 0.$$

¹ Здесь нет речи о том, максимум ли это или минимум, или какое-либо промежуточное значение.

² Из трех уравнений соответствующих координатам (x, y, z) в последствии мы будем писать только первое.

L здесь определяется так, чтобы это уравнение соответствовало уравнению Ньютона (1).

Если силы \mathfrak{F}_k имеют потенциал U , т. е.

$$\mathfrak{F}_{kx} = - \frac{\partial U}{\partial x_k},$$

то определим функцию T^* от компонентов скорости так, что

$$\begin{aligned} \frac{\partial T^*}{\partial \dot{x}_k} &= m_k \dot{x}_k \\ \frac{\partial T^*}{\partial \dot{y}_k} &= m_k \dot{y}_k \\ \frac{\partial T^*}{\partial \dot{z}_k} &= m_k \dot{z}_k. \end{aligned}$$

Тогда уравнение (1) может быть переписано в форме

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T^*}{\partial \dot{x}_k} - \frac{\partial (-U)}{\partial x_k} = 0$$

или

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial (T^* - U)}{\partial \dot{x}_k} - \frac{\partial (T^* - U)}{\partial x_k} = 0.$$

При этом в нашем вариационном принципе мы пишем

$$(4) \quad L = T^* - U.$$

Если же не принимать во внимание теории относительности, то m_k — постоянная и T^* равно кинетической энергии T .

Положим, как учит нас теория относительности, что:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}},$$

где m_0 — „масса в состоянии покоя“ и c — скорость света.

Тогда (для одной точки) получаем

$$(5) \quad T^* = m_0 c^2 \left[1 - \sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2} \right],$$

что переходит в выражение $\frac{m_0}{2} v^2$ при граничном случае $c = \infty$.

Эта функция отличается от кинетической энергии

$$(6) \quad T = m_0 c^2 \left[\frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} - 1 \right].$$

Конечно, и T при $c = \infty$ переходит в выражение $\frac{m_0}{2} v^2$.

Часто силы кроме одной составной части \mathfrak{R} , могущей быть выведенной из потенциала, содержат еще одну составную часть \mathfrak{R}^* , зависящую от скорости (как при магнитных силах, действующих на электрический заряд). Тогда определяют некоторую функцию M так, что

$$(7) \quad \frac{d}{dt} \frac{\partial M}{\partial \dot{x}} - \frac{\partial M}{\partial x} = \mathfrak{R}_x^*$$

и подставляют в вариационный принцип (2)

$$(8) \quad L = T^* - U - M.$$

Следовательно, уравнение Лагранжа (3) представится в следующем виде:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T^*}{\partial \dot{x}} + \frac{\partial U}{\partial x} - \frac{d}{dt} \frac{\partial M}{\partial \dot{x}} + \frac{\partial M}{\partial x} = 0,$$

т. е. вариационный принцип в действительности имеет то же значение, что и уравнение движения Ньютона:

$$\frac{d}{dt}(m\dot{x}) - \mathfrak{R}_x - \mathfrak{R}_x^* = 0.$$

Принцип Гамильтона остается в силе и в том случае, если между материальными точками существуют „связи“, выражающиеся уравнением взаимной зависимости координат¹

$$f_h(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots) = 0.$$

По правилам вариационного исчисления к силам прибавляются еще добавочные силы, происходящие от реакции связи

$$\mathfrak{R}_k^{(h)} = \lambda_h \frac{\partial f_h}{\partial x_k},$$

где λ_h так называемые „множители Лагранжа“. Их рассматривают наряду с координатами, как неизвестные; и в этом случае число дифференциальных уравнений движения и дополнительных

¹ Условия, не содержащие компонентов скорости, называются голономными.

условий вновь равно числу неизвестных. Главное преимущество принципа Гамильтона (как уже подчеркивалось) *состоит в том, что он представляет возможность истолкования законов движения, независимо от координат.*

Если задано некоторое число дополнительных условий, то при помощи их можно исключить такое же число координат. Остается лишь отдельное число независимых координат

$$q_1 q_2 \dots q_f$$

f называется числом степеней свободы.

Функция Лагранжа будет тогда функцией q , их производных по времени и, при некоторых обстоятельствах, также и времени:

$$L = L(q_1, \dot{q}_1, q_2, \dot{q}_2, \dots, q_f, \dot{q}_f, t)$$

и вариационный принцип дает уравнения Лагранжа

$$(9) \quad \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} - \frac{\partial L}{\partial q_k} = 0$$

$$k = 1, 2, \dots, f.$$

Оно справедливо также и тогда, когда q_k суть координаты произвольно движущейся или даже деформирующейся системы координат.

§ 5. Канонические уравнения

Каждое из уравнений Лагранжа есть уравнение второго порядка. Во многих случаях, особенно при общих рассуждениях, выгодно заменять их вдвое большим числом дифференциальных уравнений первого порядка. Простейший путь состоит в том, что заменяют $\dot{q}_k = s_k$ и, прибавляя это дифференциальное уравнение, считают s_k наряду с q_k неизвестной функцией. Очень симметричная формулировка получается следующим путем:

Вводят вместо \dot{q}_k новые переменные

$$(1) \quad p_k = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k},$$

называемые импульсами.

Уравнения Лагранжа (9) § 4 теперь будут иметь следующий вид:

$$(2) \quad \dot{p}_k = \frac{\partial L}{\partial q_k},$$

где L все же рассматривается, как функция q_k и \dot{q}_k .

Если вместо функции $L(q_1, \dot{q}_1, \dots, t)$ ввести новую функцию $H(q_1, p_1, \dots, t)$ способом преобразования Лежандра¹, то решение уравнения (1) в форме (2) будет:

$$(3) \quad H = \sum_k \dot{q}_k p_k - L.$$

Образуем полный дифференциал

$$dH = \sum_k \dot{q}_k dp_k + \sum_k p_k d\dot{q}_k - \sum_k \frac{\partial L}{\partial q_k} dq_k - \sum_k \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} d\dot{q}_k - \frac{\partial L}{\partial t} dt.$$

Члены, имеющие $d\dot{q}_k$, уничтожаются благодаря (1).

Для частных производных $H(q_1, p_1, \dots, t)$ по p_k и q_k получаем поэтому

$$(4) \quad \begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial p_k} &= \dot{q}_k \\ \left(\frac{\partial H}{\partial q_k} \right)_p &= - \left(\frac{\partial L}{\partial q_k} \right)_q \end{aligned}$$

При этом индексы p и q обозначают, какие из переменных должны быть независимы.

Теперь можно (2) и решение (4) с помощью новых переменных написать в форме

$$(5) \quad \begin{aligned} \dot{q}_k &= \frac{\partial H}{\partial p_k} \\ \dot{p}_k &= - \frac{\partial H}{\partial q_k}. \end{aligned}$$

Это так называемая *каноническая форма* уравнений движения. $H(q_1, p_1, q_2, p_2, \dots, t)$ называется функцией Гамильтона. Переменные q_k и p_k называются *канонически сопряженными друг другу*. Эти же уравнения получатся, если выразить в вариационном принципе (2) § 4 с помощью уравнения (3) функцию L через функцию H .

Тогда получим

$$(6) \quad \int_{t_1}^{t_2} \left[\sum_k p_k \dot{q}_k - H(q_1, p_1, \dots, t) \right] dt = \text{экстремум.}$$

¹ Преобразование Лежандра, вообще говоря, переводит какую-либо функцию $f(x, y)$ в некоторую функцию $g(x, z)$, где $z = \frac{\partial f}{\partial y}$, производя это таким образом, что производная от g по новой переменной z равна старой переменной y . Такие преобразования в физике играют большую роль. Напр., в термодинамике энергия относится так к свободной энергии, как какая-либо функция к функции преобразования Лежандра.

q_k и p_k рассматриваем здесь, как функции, подлежащие определению. Легко видеть, что уравнения Лагранжа по смыслу совпадают с (5), причем нужно обращать внимание на то, чтобы производные от p_k не входили явно в подинтегральные выражения. На этом основании для моментов времени t_1 и t_2 задаются граничные условия, содержащие лишь значения q_k (но не p_k). Те же условия имеют место и тогда, когда функция L , а, следовательно, и H зависят явно от времени.

Эта зависимость наступает тогда, когда система находится под внешним воздействием, зависящим от времени (U зависит от t) или в том случае, если для описания движения замкнутой системы пользуются системой координат, совершающей неравномерное движение. Если же H не содержит явно времени, то имеет место

$$\frac{dH}{dt} = \sum_k \left[\frac{\partial H}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial H}{\partial p_k} \dot{p}_k \right].$$

Выражая \dot{q}_k и \dot{p}_k с помощью уравнений движения (5), найдем *первый интеграл уравнений движения* (5), т. е.

$$(7) \quad H(p_1, q_1, \dots) = \text{const} \quad (\text{ибо } \frac{dH}{dt} = 0).$$

Зададимся теперь вопросом о *механическом значении величины H* и рассмотрим случай классической (не релятивистской) механики. В любых покоящихся системах координат кинетическая энергия является функцией второй степени скоростей; в движущихся координатных системах могут прибавиться к этому еще свободные от q_k члены, в результате чего кинетическая энергия запишется:

$$T = T_0 + T_1 + T_2.$$

При этом T_n представляет функцию n -ой степени от q_k , произвольно зависящей от q_k .

По теореме Эйлера

$$nT_n = \sum_k \frac{\partial T_n}{\partial \dot{q}_k} \dot{q}_k,$$

так что

$$(8) \quad \sum_k p_k \dot{q}_k = \sum_k \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_k} \dot{q}_k = T_1 + 2T_2.$$

Предположим, что существует потенциальная энергия; тогда

$$L = T - U, \quad \text{и} \quad H = T_1 + 2T_2 - (T_0 + T_1 + T_2) + U = -T_0 + T_2 + U.$$

В случае покоящейся координатной системы ($T = T_2$)

$$(9) \quad H = T + U$$

есть *общая энергия*.

Если же в H время входит неявно, то (9) дает совместно с уравнением (7) закон сохранения энергии.

В движущихся координатных системах может случиться, что H не будет зависеть от времени, тогда $H = \text{const}$ есть интеграл, но не интеграл энергии.

Пример. Рассмотрим координатную систему (ξ, η) , вращающуюся с угловой скоростью ω , переход к которой от покоящейся системы (x, y) производится следующими формулами:

$$x = \xi \cos \omega t - \eta \sin \omega t$$

$$y = \xi \sin \omega t + \eta \cos \omega t$$

$$z = \zeta.$$

В результате (отбросив индексы этого преобразования) кинетическая энергия изобразится в виде:

$$T = \sum \frac{m}{2} [\omega^2 (\xi^2 + \eta^2) + 2\omega (\xi \dot{\eta} - \dot{\xi} \eta) + \dot{\xi}^2 + \dot{\eta}^2 + \dot{\zeta}^2].$$

Импульсы, соответствующие координатам ξ, ζ и η , будут

$$p_\xi = m (\dot{\xi} - \omega \eta)$$

$$p_\eta = m (\dot{\eta} + \omega \xi)$$

$$p_\zeta = m \dot{\zeta}$$

На основании этого мы можем кинетическую энергию записать в следующем виде:

$$T = \sum \frac{1}{2m} (p_\xi^2 + p_\eta^2 + p_\zeta^2).$$

Для H получим

$$H = \Sigma [\xi p_\xi + \eta p_\eta + \zeta p_\zeta - \frac{1}{2m} (p_\xi^2 + p_\eta^2 + p_\zeta^2)] + U$$

или

$$H = \Sigma [\omega (\eta p_\xi - \xi p_\eta) + \frac{1}{2m} (p_\xi^2 + p_\eta^2 + p_\zeta^2)] + U.$$

Если U относительно оси z обладает симметрией, то H не содержит явно времени и поэтому постоянно.

$H = \text{const}$ называют интегралом Якоби, который, однако, отличается от такой же постоянной энергии

$$E = T + U = \sum \frac{1}{2m} (p_\xi^2 + p_\eta^2 + p_\zeta^2) + U.$$

Из обоих интегралов вытекает

$$E - H = \text{const}, \text{ что дает теорему площадей,}$$

а именно:

$$E - H = \omega \cdot \Sigma (\xi p_\eta - \eta p_\xi) = \omega \cdot \Sigma m (\dot{\xi} \eta - \dot{\eta} \xi) + \omega^2 \Sigma m (\xi^2 + \eta^2).$$

Возвращаясь вновь к координатам x и y , имеем

$$E - H = \omega \Sigma m (xy - yx).$$

Принимая во внимание принципы относительной механики, из (4) и (5) § 4 для материальной точки имеем

$$L = T^* - U = m_0 c^2 \left[1 - \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \right] - U$$

поэтому

$$(10) \quad p_x = \frac{m_0 \dot{x}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

и

$$H = \dot{x} p_x + \dot{y} p_y + \dot{z} p_z - L = m_0 c^2 \left[\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right] + U = T + U,$$

т. е. H и в данном случае является общей энергией. Результат не зависит от системы координат до тех пор, пока она не движется.

§ 6. Циклические переменные

Из общей теории интегрирования канонических уравнений возьмем некоторые простейшие случаи.

Пусть функция Гамильтона H не содержит одной какой-нибудь координаты, напр. q_1 ,

$$H = H(p_1, q_2, p_2, \dots, t)$$

тогда из канонических уравнений следует

$$\begin{aligned} \dot{p}_1 &= 0 \\ p_1 &= \text{const.} \end{aligned}$$

Таким образом мы нашли один интеграл движения. Координату q_1 называют, по Гельмгольцу, *циклической координатой*, что имеет место в том случае, если ее изменение не отражается на состоянии механической системы (в частности при переносе или вращении).

Если, например, система материальных точек (r_1, r_2, \dots, r_n) движется *лишь под действием взаимных сил*, то потенциальная энергия зависит только от разностей

$$\xi_2 = r_2 - r_1, \quad \xi_3 = r_3 - r_1, \quad \dots, \quad \xi_n = r_n - r_1.$$

Поэтому вводятся в качестве координат компоненты $r_1 - x_1, y_1, z_1$ и компоненты ξ_k, η_k, ζ_k разностей ξ_k . Так как U не зависит от x_1, y_1, z_1 , то $p_{x_1}, p_{y_1}, p_{z_1}$ — постоянные. Теперь кинетическая энергия.

$$T = \sum_k \frac{m_k}{2} \left(\dot{x}_k^2 + \dot{y}_k^2 + \dot{z}_k^2 \right) \quad (k = 1, 2, \dots, n).$$

Вследствие того, что

$$\dot{x}_k = \dot{x}_1 + \dot{\xi}_k, \quad (k=2, 3, \dots, n)$$

следует

$$p_{x_1} = \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_1} = \sum_k m_k \dot{x}_k \quad (k=1, 2, \dots, n)$$

т. е. три интеграла дают *теорему импульсов*.

Другой важный случай наступает тогда, когда *потенциальная энергия при вращении* всей системы вокруг пространственной оси *остаётся неизменной*. Если $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ азимуты системы точек вокруг этой оси, то координатами вводятся величины

$$\Phi_1 = \varphi_1; \quad \Phi_k = \varphi_k - \varphi_1 \quad (k=2, 3, \dots)$$

и кроме этого еще некоторые другие, зависящие лишь от взаимного относительного расположения системы точек и оси (напр., цилиндрические координаты r_k, z_k или полярные r_k, ϑ_k). Так как функция Гамильтона не зависит от Φ_1 , то Φ_1 — циклическая переменная, в полном смысле этого слова, и ее сопряженный импульс $p_\Phi = p_{\Phi_1}$ — постоянен. Так как

$$\varphi_k = \dot{\Phi}_1 + \dot{\Phi}_k \quad (k=2, 3, \dots, n)$$

и

$$T = \sum_{k=1}^n \frac{m_k}{2} \left(r_k^2 \dot{\varphi}_k^2 + \dots \right),$$

где r_k — расстояние от, оси p_Φ имеет значение

$$p_\Phi = \frac{\partial T}{\partial \dot{\Phi}_1} = \sum_{k=1}^n \frac{\partial T}{\partial \dot{\varphi}_k} = \sum_{k=1}^n m_k r_k^2 \dot{\varphi}_k,$$

то это является *импульсом вращения вокруг оси симметрии*.

В случае движения системы *материальных точек только под действием взаимных сил* наше соображение остается в силе для любого пространственного направления.

Величина p_Φ является в *любом* направлении компонентой общего импульса

$$\sum_{k=1}^n m_k [r_k \dot{r}_k] \text{ и всегда постоянна,}$$

из чего следует *постоянство вектора импульса вращения*.

Может случиться, что H зависит лишь от p_k

$$H = H(p_1, p_2, \dots),$$

тогда канонические уравнения тотчас же полностью интегрируются. А именно:

$$\begin{aligned} \dot{p}_k &= 0 & p_k &= \alpha_k \\ \dot{q}_k &= \frac{\partial H}{\partial p_k} = \omega_k & q_k &= \omega_k t + \beta_k. \end{aligned}$$

При этом ω_k для системы — своеобразные постоянные; α_k и β_k — постоянные интегрирования.

Из этого мы видим, что механическая проблема легко разрешима тогда, когда можно ввести такие координаты, которые делают функцию Гамильтона зависимой только от канонически сопряженных импульсов.

Эта цель будет преследоваться во всех методах, излагаемых в дальнейшем.

В общем случае, притти к таким переменным простым преобразованиям q_k в новые координаты невозможно.

Необходимо выразить в новых переменных всю совокупность импульсов и координат ($q_k p_k$).

Рассмотрим перед этим некоторые примеры.

1. *Ротатор*. Под этим названием разумеется твердое тело, могущее вращаться вокруг пространственной оси.

Если φ — угол вращения в A — момент инерции относительно осн, то

$$T = \frac{1}{2} A \dot{\varphi}^2$$

и соответствующий φ импульс — $p = A \dot{\varphi}$.

Для движения без участия сил ($U=0$)

$$(1) \quad H = T = \frac{1}{2A} p^2,$$

вследствие чего φ есть циклическая координата и поэтому $p = \text{const}$
и

$$\dot{\varphi} = \omega = \frac{p}{A}, \quad \varphi = \omega t + \beta.$$

Итак, движение без участия сил является равномерным вращением вокруг оси

2. *Симметричный волчок*. Пусть A_x — момент инерции вокруг оси, перпендикулярной к оси симметрии (z), A_z — момент инерции вокруг оси симметрии и $\delta_x, \delta_y, \delta_z$ — компоненты скорости вращения в прикрепленной к телу координатной системе (x, y, z); тогда

$$T = \frac{1}{2} [A_x (\delta_x^2 + \delta_y^2) + A_z \delta_z^2].$$

Введем в качестве координат углы Эйлера ϑ, φ, ψ ;

ϑ — угол между осью симметрии (z) и некоторым направлением в пространстве (\bar{z} - ось),

φ — угол между осью \bar{x} и узловой линией.¹

ψ — угол между осью \bar{x} и узловой линией.

¹ Узловая линия — прямая пересечения (x, y)-плоскости и плоскости (\bar{x}, \bar{y}), перпендикулярной к оси — \bar{z} , идущая через нулевую точку.

Компоненты скорости вращения выразятся следующим образом:

$$(2) \quad \begin{aligned} \dot{d}_x &= \dot{\vartheta} \cos \varphi + \dot{\varphi} \sin \vartheta \sin \varphi \\ \dot{d}_y &= \dot{\vartheta} \sin \varphi - \dot{\varphi} \sin \vartheta \cos \varphi \\ \dot{d}_z &= \dot{\varphi} + \dot{\psi} \cos \vartheta \end{aligned}$$

и кинетическая энергия

$$T = \frac{1}{2} [A_x (\dot{\vartheta}^2 + \dot{\psi}^2 \sin^2 \vartheta) + A_z (\dot{\varphi} + \dot{\psi} \cos \vartheta)^2],$$

Соответствующие импульсы:

$$(3) \quad \begin{aligned} p_{\vartheta} &= \frac{\partial T}{\partial \dot{\vartheta}} = A_x \dot{\vartheta}, \\ p_{\varphi} &= \frac{\partial T}{\partial \dot{\varphi}} = A_z (\dot{\varphi} + \dot{\psi} \cos \vartheta) \\ p_{\psi} &= \frac{\partial T}{\partial \dot{\psi}} = (A_x \sin^2 \vartheta + A_z \cos^2 \vartheta) \dot{\psi} + A_z \cos \vartheta \dot{\varphi}. \end{aligned}$$

С целью выяснения физического значения импульсов, подставим из (2) вместо $\dot{d}_x, \dot{d}_y, \dot{d}_z$ компоненты \dot{d} , тогда имеем:

$$\begin{aligned} p_{\vartheta} &= A_x (\dot{d}_x \cos \varphi + \dot{d}_y \sin \varphi) \\ p_{\varphi} &= A_z \dot{d}_z \\ p_{\psi} &= A_x (\dot{d}_x \sin \varphi - \dot{d}_y \cos \varphi) \sin \vartheta + A_z \dot{d}_z \cos \vartheta. \end{aligned}$$

$(\dot{d}_x \cos \varphi + \dot{d}_y \sin \varphi)$ очевидно означает скорость вращения вокруг узловой линии и $(\dot{d}_x \sin \varphi - \dot{d}_y \cos \varphi)$ — скорость вращения вокруг перпендикулярного к плоскости (x, y) направления. Таким образом на основании уравнения заключаем:

p_{ϑ} — импульс вращения вокруг узловой линии,

p_{φ} — импульс вращения вокруг оси симметрии,

p_{ψ} — импульс вращения вокруг направления (z) в пространстве.

Для движения, свободного от действия сил ($U=0$), получается следующее выражение:

$$H = T = \frac{1}{2A_x} \left[p_{\vartheta}^2 + \left(\frac{p_{\psi} - p_{\varphi} \cos \vartheta}{\sin \vartheta} \right)^2 \right] + \frac{p_{\varphi}^2}{2A_z}.$$

Так как φ и ψ здесь не содержатся, то они являются циклическими координатами, а поэтому

$$p_{\varphi} = \text{const}, \quad p_{\psi} = \text{const}.$$

Так как мы имеем в своем распоряжении теорему об общем импульсе вращения, то можно произвести полностью интеграцию. А именно ось z , являющуюся до этого произвольной, отложим по направлению общего импульса вращения и, так как узловая линия перпендикулярна к нему, то импульс вращения вокруг узловой линии

$$p_{\vartheta} = 0.$$

Канонические уравнения дают $\dot{\vartheta} = \text{const}$.

$$\frac{\partial H}{\partial \dot{\vartheta}} = 0; \quad (p_{\varphi} - p_{\psi} \cos \vartheta)(p_{\psi} - p_{\varphi} \cos \vartheta) = 0.$$

в результате чего, проделав преобразование, мы приходим к выражению:

$$p_\varphi - p_\psi \cos \vartheta = 0 \quad (\text{нбо } p_\psi \geq p_\varphi).$$

Функция Гамильтона теперь получит простую форму

$$H = \frac{1}{2A_x} p_\psi^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{A_z} - \frac{1}{A_x} \right) p_\varphi^2;$$

ψ и φ изменяются равномерно с угловыми скоростями:

$$\dot{\varphi} = \omega_\varphi = \frac{\partial H}{\partial p_\varphi} = \left(\frac{1}{A_z} - \frac{1}{A_x} \right) p_\varphi, \quad \dot{\psi} = \omega_\psi = \frac{\partial H}{\partial p_\psi} = \frac{1}{A_x} p_\psi.$$

Движение симметричного волчка, свободного от действия сил, состоит, таким образом, в равномерном вращении вокруг оси симметрии, связанном с равномерной прецессией этой оси вокруг направления общего импульса вращения.

§ 7. Канонические преобразования

Как было уже выше упомянуто, интегрирование уравнений движения достигается тем, что вводятся новые координаты, имеющие циклический характер.

Отыщем поэтому в общем порядке преобразования

$$p_k = p_k(\bar{q}_1, \bar{q}_2, \dots, \bar{p}_1, \bar{p}_2, \dots, t) \\ q_k = q_k(\bar{q}_1, \bar{q}_2, \dots, \bar{p}_1, \bar{p}_2, \dots, t)$$

таким образом, чтобы новые переменные снова удовлетворяли уравнениям движения в канонической форме.

Для этого достаточно, чтобы вариационный принцип $\int (6) \dots \S 5$

$$\int \left[\sum_k p_k \dot{q}_k - H(q_1, p_1, \dots, t) \right] dt = \text{экстремум}$$

свелся к

$$\int \left[\sum_k \bar{p}_k \dot{\bar{q}}_k - \bar{H}(\bar{q}_1, \bar{p}_1, \dots, t) \right] dt = \text{экстремум}.$$

Это имеет место лишь в том случае, если разность подинтегральных функций представляет полную производную $\frac{dV}{dt}$

от некоторой функции, зависящей от $2f$ старых и новых переменных и также от времени. Рассматривая V как функцию q_k и \bar{q}_k , мы получаем значения V на границах интеграции. В зависимости от того, как написать V , — или как функцию q_k, \bar{q}_k, t , или \bar{q}_k, p_k, t , или q_k, p_k, t или в конце-концов, как функцию p_k, \bar{p}_k, t — мы получим четыре формулы для канонических преобразований. Выберем произвольную функцию в форме $V(q_1, \bar{q}_1, t)$.

Условие

$$\sum_k p_k \dot{q}_k - H(q_1, p_1, \dots, t) = \sum_k \bar{p}_k \dot{\bar{q}}_k - \bar{H}(\bar{q}_1, \bar{p}_1, \dots, t) + \frac{d}{dt} V(q_1, \bar{q}_1, \dots, t)$$

выполняется при осуществлении равенства коэффициентов при \dot{q}_k и $\dot{\bar{q}}_k$ свободных членов в выражениях, стоящих справа и слева, т. е. если

$$(1) \quad \begin{aligned} p_k &= \frac{\partial}{\partial \dot{q}_k} V(q_1, \bar{q}_1, \dots, t) \\ \bar{p}_k &= -\frac{\partial}{\partial \dot{\bar{q}}_k} V(q_1, \bar{q}_1, \dots, t) \\ H &= \bar{H} - \frac{\partial}{\partial t} V(q_1, \bar{q}_1, \dots, t). \end{aligned}$$

Благодаря тому, что из уравнения второй строки, вообще говоря, можно вычислить q_k и затем, зная его, из первой строки вычислить p_k , как функцию \bar{q}_k и \bar{p}_k , системы (1), заменяем уравнением преобразований. Чтобы таким же образом получить канонические преобразования с помощью произвольной функции $V(q_1, \bar{p}_1, \dots, t)$, напомним наше условие в форме:

$$\sum_k p_k \dot{q}_k - H(q_1, p_1, \dots, t) = \sum_k \bar{p}_k \dot{\bar{q}}_k - \bar{H}(\bar{q}_1, \bar{p}_1, \dots, t) + \frac{d}{dt} \left(V - \sum_k \bar{p}_k \bar{q}_k \right)$$

или что то же самое

$$\sum_k p_k \dot{q}_k - H(q_1, p_1, \dots, t) = -\sum_k \bar{q}_k \dot{\bar{p}}_k - \bar{H}(\bar{q}_1, \bar{p}_1, \dots, t) + \frac{d}{dt} V(q_1, \bar{q}_1, \dots, t)$$

Сравнение коэффициентов дает:

$$(2) \quad \begin{aligned} p_k &= \frac{\partial}{\partial \dot{q}_k} V(q_1, \bar{p}_1, \dots, t) \\ \bar{q}_k &= \frac{\partial}{\partial \dot{\bar{p}}_k} V(q_1, \bar{p}_1, \dots, t) \\ H &= \bar{H} - \frac{\partial}{\partial t} V(q_1, \bar{p}_1, \dots, t). \end{aligned}$$

Эти уравнения также можно рассматривать, как уравнения преобразования.

Третью систему уравнений получим простой перестановкой старых и новых переменных; при этом, с целью упрощения соответственности между всеми четырьмя системами, V заменим на $-V$.

Итак, находим

$$\begin{aligned}
 \bar{p}_k &= -\frac{\partial}{\partial \bar{q}_k} V(\bar{q}_1, p_1 \dots t) \\
 q_k &= -\frac{\partial}{\partial p_k} V(\bar{q}_1, p_1 \dots t) \\
 H &= \bar{H} - \frac{\partial}{\partial t} V(\bar{q}_1, p_1 \dots t).
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

И окончательно, для получения четвертой системы, напишем наше условие в форме:

$$\begin{aligned}
 \sum_k p_k \dot{q}_k - H(q_1, p_1 \dots t) &= \sum_k \bar{p}_k \dot{\bar{q}}_k - \bar{H}(q_1, \bar{p}_1 \dots t) + \\
 &+ \frac{d}{dt} \left(V - \sum_k \bar{p}_k \bar{q}_k + \sum_k p_k q_k \right)
 \end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned}
 -\sum_k q_k \dot{p}_k - H(q_1, p_1 \dots t) &= -\sum_k \bar{q}_k \dot{\bar{p}}_k - \bar{H}(\bar{q}_1, \bar{p}_1 \dots t) + \\
 &+ \frac{d}{dt} V(p_1, \bar{p}_1 \dots t)
 \end{aligned}$$

и получим

$$\begin{aligned}
 q_k &= -\frac{\partial}{\partial p_k} V(p_1, \bar{p}_1 \dots t) \\
 \bar{q}_k &= \frac{\partial}{\partial \bar{p}_k} V(p_1, \bar{p}_1 \dots t) \\
 H &= \bar{H} - \frac{\partial}{\partial t} V(p_1, \bar{p}_1 \dots t).
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

Все четыре системы можно сформулировать следующим образом: возьмем произвольную функцию $V(x_1, \bar{x}_1, x_2, \bar{x}_2 \dots t)$, где x_k — одна из переменных q_k и p_1 , а \bar{x}_k — одна из переменных \bar{q}_k и \bar{p}_k ; тогда уравнения

$$\begin{aligned}
 y_k &= \mp \frac{\partial V}{\partial x_k} \\
 \bar{y}_k &= \pm \frac{\partial V}{\partial \bar{x}_k} \\
 H &= \bar{H} - \frac{\partial V}{\partial t}
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

дают каноническое преобразование.

При этом y_k сопряжено с x_k и \bar{y}_k с \bar{x}_k .

При дифференцировании по координате принимается во внимание верхний знак, а при дифференцировании по импульсу — нижний знак.

Функцию V мы будем называть производящей функцией канонических преобразований.

Необходимо подчеркнуть, что свойство преобразований быть каноническими вовсе не зависит от особенностей механических проблем; если некоторая функция каноническая, то она остается таковой для любой формы функции H .

Приведем некоторые преобразования, необходимые нам ниже. Функция

$$V = q_1 \bar{p}_1 + q_2 \bar{p}_2 + \dots$$

дает тождественные преобразования

$$q_1 = \bar{q}_1 \quad p_1 = \bar{p}_1$$

$$q_2 = \bar{q}_2 \quad p_2 = \bar{p}_2$$

.....

Функция

$$V = q_1 \bar{p}_1 \pm q_1 \bar{p}_2 + q_2 \bar{p}_2$$

приводит после решения (2) относительно q_k и p_k к преобразованиям

$$(6) \quad q_1 = \bar{q}_1 \quad p_1 = \bar{p}_1 \pm \bar{p}_2$$

$$q_2 = \bar{q}_2 \pm \bar{q}_1 \quad p_2 = \bar{p}_2$$

и функция

$$V = q_1 \bar{p}_1 + q_1 \bar{p}_2 + q_2 \bar{p}_1 - q_2 \bar{p}_2$$

приводит к

$$q_1 = \frac{1}{2} (\bar{q}_1 + \bar{q}_2) \quad p_1 = \bar{p}_1 + \bar{p}_2$$

(7)

$$q_2 = \frac{1}{2} (\bar{q}_1 - \bar{q}_2) \quad p_2 = \bar{p}_1 - \bar{p}_2$$

Преобразование для трех пар переменных дает функция

$$V = q_1 \bar{p}_1 + q_1 \bar{p}_2 + q_1 \bar{p}_3 + q_2 \bar{p}_2 + q_2 \bar{p}_3 + q_3 \bar{p}_3,$$

а именно

$$(8) \quad q_1 = \bar{q}_1 \quad p_1 = \bar{p}_1 + \bar{p}_2 + \bar{p}_3$$

$$q_2 = \bar{q}_2 - \bar{q}_1 \quad p_2 = \bar{p}_2 + \bar{p}_3$$

$$q_3 = \bar{q}_3 - \bar{q}_2 \quad p_3 = \bar{p}_3$$

Во всех этих примерах координаты преобразовываются между собой, а импульсы между собой.

Необходимым и достаточным условием этого является, очевидно, линейная зависимость V от q и \bar{p} .

$$V = \sum_{i,k} \alpha_{ik} q_i \bar{p}_k + \sum_k \beta_k q_k + \sum_k \gamma_k \bar{p}_k.$$

Эта функция дает

$$(9) \quad \begin{aligned} p_i &= \sum_k \alpha_{ik} \bar{p}_k + \beta_i \\ \bar{q}_i &= \sum_k \alpha_{ki} q_k + \gamma_i. \end{aligned}$$

Если постоянные β_i и γ_i равны нулю, то мы имеем преобразования, приводящие q_k и p_k однороднолинейно и контрагредиентно к \bar{q}_k и \bar{p}_k , а именно

$$\sum_k p_i q_k = \sum_{k,l} \alpha_{kl} \bar{p}_l q_k \quad \sum_l \bar{q}_l \bar{p}_l.$$

Необходимым и достаточным условием того, чтобы q_k между собой преобразовывались, есть линейность V относительно \bar{p}_k . Действительно, функция

$$V = \sum_k f_k(q_1, q_2, \dots) \bar{p}_k + g(q_1, q_2, \dots)$$

дает преобразование

$$(10) \quad \begin{aligned} p_k &= \sum_l \frac{\partial f_l}{\partial q_k} \bar{p}_l + \frac{\partial g}{\partial q_k} \\ \bar{q}_k &= f_k(q_1, q_2, \dots). \end{aligned}$$

С другой стороны линейность V по отношению к q_k допускает преобразование импульсов

$$V = \sum_k f_k(\bar{p}_1, \bar{p}_2, \dots) q_k + g(\bar{p}_1, \bar{p}_2, \dots)$$

$$p_k = f_k(\bar{p}_1, \bar{p}_2, \dots)$$

$$\bar{q}_k = \sum_l \frac{\partial f_l}{\partial \bar{p}_k} q_l + \frac{\partial g}{\partial \bar{p}_k}.$$

(11)

Итак очевидно: Если переменные одного типа преобразовываются между собой, то новые переменные второго типа будут линейными функциями старых переменных, коэффициенты которых — определенные функции, а их свободные члены — произвольные функции переменных первого типа.

Часто употребляемыми преобразованиями являются такие, которые переводят прямоугольные координаты в цилиндрические или полярные, или же соответствуют повороту координатной системы.

Функция

$$V = p_x r \cos \varphi + p_y r \sin \varphi + p_z z$$

переводит прямоугольные координаты в цилиндрические, а именно она дает

$$(12) \quad \begin{aligned} x &= r \cos \varphi & p_r &= p_x \cos \varphi + p_y \sin \varphi \\ y &= r \sin \varphi & p_\varphi &= -p_x r \sin \varphi + p_y r \cos \varphi \\ z &= z & p_z &= p_z \end{aligned}$$

При этом выражение

$$p_x^2 + p_y^2$$

переходит в

$$p_r^2 + \frac{1}{r^2} p_\varphi^2.$$

При переходе к пространственным полярным координатам пользуются следующими выражениями:

$$V = p_x r \cos \varphi \sin \vartheta + p_y r \sin \varphi \sin \vartheta + p_z r \cos \vartheta.$$

Эта функция дает следующие преобразования:

$$(13) \quad \begin{aligned} x &= r \cos \varphi \sin \vartheta & p_r &= p_x \cos \varphi \sin \vartheta + p_y \sin \varphi \sin \vartheta + p_z \cos \vartheta \\ y &= r \sin \varphi \sin \vartheta & p_\varphi &= -p_x r \sin \varphi \sin \vartheta + p_y r \cos \varphi \sin \vartheta \\ z &= r \cos \vartheta & p_\vartheta &= p_x r \cos \varphi \cos \vartheta + p_y r \sin \varphi \cos \vartheta - p_z r \sin \vartheta. \end{aligned}$$

Она приводит выражение

$$V \quad p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \\ p_r^2 + \frac{1}{r^2} p_\vartheta^2 + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} p_\varphi^2.$$

Вращение прямоугольной координатной системы (x, y, z) эквивалентно линейному преобразованию координат с постоянными коэффициентами. При этом импульсы преобразовываются контрагредиентно.

В том случае, если коэффициенты вращения a_{ik} удовлетворяют условию

$$\sum_j a_{ij} a_{kj} = \begin{cases} 1 & (i=k) \\ 0 & (i \neq k) \end{cases}$$

контрагредиентное преобразование имеет то же значение, что и первоначальное. Импульсы преобразовываются, как и координаты

$$(14) \quad \begin{aligned} \bar{x} &= a_{11}x + a_{12}y + a_{13}z & \bar{p}_x &= a_{11}p_x + a_{12}p_y + a_{13}p_z \\ \bar{y} &= a_{21}x + a_{22}y + a_{23}z & \bar{p}_y &= a_{21}p_x + a_{22}p_y + a_{23}p_z \\ \bar{z} &= a_{31}x + a_{32}y + a_{33}z & \bar{p}_z &= a_{31}p_x + a_{32}p_y + a_{33}p_z. \end{aligned}$$

Следовательно

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = \bar{p}_x^2 + \bar{p}_y^2 + \bar{p}_z^2.$$

Приведем еще пару преобразований, где V зависит от q_k и \bar{q}_k
Функция

$$V = \sum_k \bar{q}_k \bar{q}_k$$

дает по (1) $q_k = -\bar{p}_k$

$$p_k = \bar{q}_k$$

Таким образом, она переставляет координаты и импульсы.
Часто употребляющееся преобразование с помощью функции

$$V = \frac{1}{2} q^2 \operatorname{ctg} \bar{q}$$

дает

$$q = \sqrt{2\bar{p}} \sin \bar{q}$$

(15)

$$p = \sqrt{2\bar{p}} \cos \bar{q}$$

и приводит выражение $q^2 + p^2$ к $2\bar{p}$.

Более общая функция $V = \frac{m}{2} \omega q^2 \operatorname{ctg} \bar{q}$ представляет q и p в виде

$$q = \sqrt{\frac{2\bar{p}}{m\omega}} \sin \bar{q}$$

(16)

$$p = \sqrt{2m\omega\bar{p}} \cos \bar{q}$$

и переводит

$$\frac{1}{2m} p^2 + \frac{m\omega^2}{2} q^2$$

в

$$\omega \bar{p}.$$

Покажем теперь на одном примере, каким образом могут быть использованы канонические подстановки для интегрирования уравнений движения.

Линейный гармонический осциллятор. Для него имеем

$$T = \frac{m}{2} \dot{q}^2, \quad U = \frac{\kappa}{2} q^2.$$

При этом q обозначает длину, m — массу и κ — постоянную упругости.

Вводя импульс

$$p = m\dot{q}$$

и полагая

$$\frac{\kappa}{m} = \omega^2,$$

имеем

$$(17) \quad H = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{m\omega^2}{2} q^2.$$

Здесь, таким образом, имеет место упомянутое преобразование (16). Называя новые переменные φ и α , полагаем

$$(18) \quad q = \sqrt{\frac{2\alpha}{m\omega}} \sin \varphi$$

$$p = \sqrt{2m\omega\alpha} \cos \varphi.$$

Функция Гамильтона тогда выразится:

$$H = \omega \alpha.$$

Уравнения движения дают: $\alpha = \text{const}$

$$\varphi = \omega t + \beta.$$

Следовательно, длина выражается здесь:

$$q = \sqrt{\frac{2\alpha}{m\omega}} \sin(\omega t + \beta).$$

Канонические преобразования определяются тем, что они оставляют инвариантными форму канонических уравнений движения или интеграл принципа Гамильтона. Мы подходим к вопросу о том, существуют ли и другие *инварианты при канонических преобразованиях*. Это действительно имеет место; мы укажем здесь на ряд *интегральных инвариантов*, приведенных Пуанкаре¹.

Можно показать, что интеграл

$$(19) \quad J_1 = \iint \sum_k dp_k dq_k$$

распространенный на любые двухизмерительные разновидности $2f$ -мерного пространства (p, q) , является таким инвариантом. Если представить двухмерную разновидность заданием p_k и q_k как функции двух параметров u и v , то тогда

$$J_1 = \iint \sum_k \left| \begin{array}{cc} \frac{\partial p_k}{\partial u} & \frac{\partial p_k}{\partial v} \\ \frac{\partial q_k}{\partial u} & \frac{\partial q_k}{\partial v} \end{array} \right| du dv.$$

Наше утверждение будет доказанным, когда мы покажем, что

$$\sum_k \left| \begin{array}{cc} \frac{\partial \bar{p}_k}{\partial u} & \frac{\partial \bar{p}_k}{\partial v} \\ \frac{\partial \bar{q}_k}{\partial u} & \frac{\partial \bar{q}_k}{\partial v} \end{array} \right| = \sum_k \left| \begin{array}{cc} \frac{\partial p_k}{\partial u} & \frac{\partial p_k}{\partial v} \\ \frac{\partial q_k}{\partial u} & \frac{\partial q_k}{\partial v} \end{array} \right|$$

¹ H. Poincaré, Méthodes nouvelles de la mécanique céleste, Bd. III. Kap. 22—21 (Paris 1899).

а) Доказательства инвариантности по E. Brody, Ztschr. f. Physik. Bd. 6, S. 224, 1921.

при условии, если каноническими преобразованиями получаются \bar{q}_k, \bar{p}_k из q_k, p_k . Напишем преобразование в форме (2)

$$p_k = \frac{\partial V(q_1, \bar{p}_1, \dots, t)}{\partial q_k}; \quad \bar{q}_k = \frac{\partial V(q_1, \bar{p}_1, \dots, t)}{\partial p_k}.$$

Заменяя с помощью первого уравнения q, p_k через \bar{q}_k, \bar{p}_k , имеем

$$\sum_k \left| \frac{\partial p_k}{\partial u} \frac{\partial q_k}{\partial u} \right| = \sum_k \left| \sum_i \frac{\partial^2 V}{\partial q_k \partial p_i} \cdot \frac{\partial \bar{p}_i}{\partial u} \frac{\partial q_k}{\partial u} \right| = \sum_{ik} \frac{\partial^2 V}{\partial q_k \partial p_i} \left| \frac{\partial \bar{p}_i}{\partial u} \frac{\partial q_k}{\partial u} \right|$$

Переставляя индексы, получаем

$$\sum_{ik} \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial p_k} \left| \frac{\partial \bar{p}_k}{\partial u} \frac{\partial q_i}{\partial u} \right|.$$

И если теперь с помощью второго уравнения преобразований q_k, p_k свести к \bar{q}_k, \bar{p}_k , то подинтегральное выражение будет равно:

$$\sum_k \left| \frac{\partial \bar{p}_k}{\partial u} \sum_i \frac{\partial^2 V}{\partial \bar{p}_k \partial q_i} \cdot \frac{\partial q_i}{\partial u} \right| = \sum_k \left| \frac{\partial \bar{p}_k}{\partial u} \frac{\partial \bar{q}_k}{\partial u} \right|,$$

чем доказана инвариантность интеграла (19).

Вполне аналогично можно доказать инвариантность

$$J_2 = \iiint \sum dp_i \cdot dp_k dq_i \cdot dq_k.$$

При этом под интегралом содержится совокупность комбинаций из двух индексов.

То же сохраняется и для

$$J_5 = \iiint \sum dp_i dp_k dp_l dq_i dq_k dq_l$$

и так далее.

И, наконец, последний интеграл представляет ряд

$$J_f = \int \dots \int dp_1 \dots dp_f dq_1 \dots dq_f.$$

Таким образом, объем в фазовом пространстве остается инвариантным относительно канонических преобразований.

§ 8. Дифференциальное уравнение Гамильтона-Якоби

На примере с осциллятором, разобранным в § 7, была ясно указана основная мысль интегрального метода, играющего особую роль для разрешения проблем атомной механики, (точно также и для небесной механики).

Хотя в применении к осциллятору он и казался громоздким, но зато с другой стороны этот метод является достаточно мощным для самых запутанных (особенно периодических) движений, чтобы привести к намеченной цели.

Сформулируем его теперь для случая, когда функция Гамильтона не содержит явно времени: необходимо переменные q_k, p_k с помощью канонических преобразований привести к новым переменным φ_k, α_k так, чтобы функция Гамильтона зависела только от величин α_k (соответствующих импульсам). Для этого более всего пригодна форма канонических преобразований (2) § 7.

Итак мы желаем функцию

$$S(q_1, q_2 \dots \alpha_1, \alpha_2 \dots)$$

определить так, чтобы с помощью преобразований

$$(1) \quad \begin{aligned} p_k &= \frac{\partial}{\partial q_k} S(q_1, q_2 \dots \alpha_1, \alpha_2 \dots) \\ \varphi_k &= \frac{\partial}{\partial \alpha_k} S(q_1, q_2 \dots \alpha_1, \alpha_2 \dots) \end{aligned}$$

привести H к функции, зависящей лишь от α_k

$$W(\alpha_1, \alpha_2 \dots).$$

Тогда φ_k является циклической переменной, и уравнения движения тотчас же приводят к решению:

$$(2) \quad \begin{aligned} \alpha_k &= \text{const} & \omega_k &= \frac{\partial W}{\partial \alpha_k} \\ \varphi_k &= \omega_k t + \beta_k \end{aligned}$$

Определение функции S сводится к решению дифференциального уравнения первого порядка в частных производных. В частности выбирается функция равная α_1 , и заменяется в выражении H через $\frac{\partial S}{\partial q_k}$, при этом S удовлетворяет условию

$$(3) \quad H\left(q_1, q_2 \dots q_f, \frac{\partial S}{\partial q_1}, \frac{\partial S}{\partial q_2} \dots, \frac{\partial S}{\partial q_f}\right) = \alpha_1,$$

носящему название дифференциального уравнения Гамильтона-Якоби. Теперь задача заключается в нахождении так называемого полного решения, зависящего кроме α еще и от $f-1$ интегральных постоянных ($\alpha_2, \alpha_3 \dots \alpha_f$); посредством функции S можно

производить преобразования вида (1); причем здесь особенностью является то, что

$$\omega_1 = \frac{\partial W}{\partial \alpha_1} = 1; \quad \omega_2 = \omega_3 = \dots = \omega_f = 0.$$

Тогда решение уравнений движения дается решением уравнений (1) относительно q_k и p_k , при условии подстановки

$$(4) \quad \begin{aligned} \alpha_k &= \text{const} \\ \varphi_1 &= t + \beta_1 \\ \varphi_2 &= \beta_2 \\ &\dots \dots \dots \\ \varphi_f &= \beta_f. \end{aligned}$$

Таким образом проблема решения системы $2f$ обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка совершенно эквивалентна отысканию полного решения (для $f > 1$) частных дифференциальных уравнений (3). Это представляет особый случай общей теории связи между обыкновенными и частными дифференциальными уравнениями. Для некоторых целей выгодно в противоположность тому, как было здесь, не выделять одной α . Тогда выполняется каноническое преобразование, при котором α_k (без связи с φ_k) сводится к такому же количеству новых переменных $\alpha_1 \dots \alpha_f$; при этом α_1 переходит в

$$W(\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_f).$$

Тогда по доказанной теореме в § 7 (уравнение 11) можно ввести новые переменные φ_k , являющиеся линейными сопряженными с α_k функциями старых переменных φ_k с коэффициентами, зависящими лишь от постоянных α_k .

Новые φ_k , таким образом, также будут линейные функции времени, и уравнения движения сохраняют силу в форме (2).

Ввиду этого функцию S можно рассматривать, как решение дифференциального уравнения

$$(5) \quad H\left(q_1, q_2 \dots \frac{\partial S}{\partial q_1}, \frac{\partial S}{\partial q_2} \dots\right) = W,$$

зависящего от f постоянных $\alpha_1 \dots \alpha_f$, причем между ними и W имеет место соотношение

$$W = W(\alpha_1 \dots \alpha_f).$$

Преобразование (1) с помощью (5) сводит функцию H к функции $W(\alpha_1 \dots \alpha_f)$. Здесь также

$$\omega_k = \frac{\partial W}{\partial \alpha_k}.$$

Из (1) получается важное свойство функции S , а именно:

$$dS = \sum_k \frac{\partial S}{\partial q_k} dq_k = \sum_k p_k dq_k.$$

Следовательно S есть взятый по кривой интегрирования линейный интеграл

$$(6) \quad S = \int_{Q_0}^Q \sum_k p_k dq_k,$$

где Q_0 обозначает закрепленную, а Q — движущуюся точку пути. В классической механике и в покоящейся координатной системе этот интеграл имеет простое значение.

В самом деле (сравни (8) § 5):

$$2T = \sum_k p_k \dot{q}_k$$

и

$$(7) \quad S = 2 \int_{t_0}^t T dt.$$

В теории относительности (для одной материальной точки) $2T$ заменяется через

$$T + T^* = m_0 \frac{v^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}.$$

В обоих случаях S — монотонно растущая функция времени. Благодаря кажущейся формальной связи (уравн. 7) с известным принципом наименьшего действия Якоби, S обычно называют *функцией действия*.

Рассмотрим простейший случай, а именно с *одной степенью свободы*. Тогда дифференциальное уравнение (5) будет обыкновенным, и уравнение

$$H(q, p) = H\left(q, \frac{\partial S}{\partial q}\right) = W$$

можно решить относительно

$$p = \frac{\partial S}{\partial q}.$$

После этого получим

$$S = \int_{q_0}^q p(q, W) dq,$$

что можно представить, как частный случай более общей формулы (6).

Таким образом, найденная функция S , не содержащая никаких постоянных, кроме W , дает общее решение уравнений движения, а именно:

$$\varphi = \int_{q_0}^q \frac{\partial p(q, W)}{\partial W} dq = t - t_0,$$

откуда, решая q , как функцию времени, получаем с постоянными интегрирования W и t_0 .

Для покоящейся координатной системы T имеет форму

$$T = \frac{p^2}{2\mu},$$

где μ обозначает массу, момент инерции или тому подобное.

Поэтому

$$H = \frac{p^2}{2\mu} + U(q) = W.$$

Следовательно,

$$(8) \quad p = \frac{\partial S}{\partial q} = \sqrt{2\mu} \sqrt{W - U(q)},$$

а

$$S = \sqrt{2\mu} \int_{q_0}^q \sqrt{W - U(q)} dq$$

$$(9) \quad t - t_0 = \sqrt{\frac{\mu}{2}} \int_{q_0}^q \frac{dq}{\sqrt{W - U(q)}}.$$

Пример 1. Свободное падение и вертикальный бросок. Пусть q — высота подъема движущегося тела и μ — масса. Потенциальная энергия $U = \mu gq$, где g — константа земного ускорения; тогда

$$t - t_0 = \sqrt{\frac{\mu}{2}} \int_{q_0}^q \frac{dq}{\sqrt{W - \mu gq}} = - \frac{\sqrt{2}}{g\sqrt{\mu}} \sqrt{W - \mu gq},$$

где $q_0 = \frac{W}{\mu g}$ и, очевидно, для времени t_0 обозначает максимальную высоту подъема. Решение относительно q дает известную формулу

$$q - q_0 = - \frac{g}{2} (t - t_0)^2.$$

Пример 2. Физический маятник.

Здесь q обозначает длину $\mu = A$ — момент инерции маятника. Потенциальная энергия

$$U = -D \cos q,$$

(где D называется непосредственно ведущей силой.

Затем имеем

10)

$$p = \sqrt{2A \cdot \sqrt{W + D \cos q}}$$

$$t - t_0 = \sqrt{\frac{A}{2}} \int_0^q \frac{dq}{\sqrt{W + D \cos q}} = \sqrt{\frac{A}{2}} \int_0^q \frac{dq}{\sqrt{W + D - 2D \sin^2 \frac{q}{2}}}$$

и, если подставить,

$$W + D = 2D \sin^2 \frac{a}{2},$$

то

$$t - t_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{D}{A}} \int_0^q \frac{dq}{\sqrt{\sin^2 \frac{a}{2} - \sin^2 \frac{q}{2}}}.$$

Решение этого уравнения, содержащего эллиптический интеграл, дает q , как периодическую функцию времени, колеблющуюся между $+a$ и $-a$.

Для достаточно малого a можно написать

$$t - t_0 \approx \sqrt{\frac{A}{D}} \int_0^q \frac{dq}{\sqrt{a^2 - q^2}}$$

и получится решение в закрытой форме

$$t - t_0 = \sqrt{\frac{A}{D}} \arcsin \frac{q}{a}$$

и

$$q = a \sin \left[\sqrt{\frac{D}{A}} (t - t_0) \right].$$

В случае одной степени свободы, проблема, очевидно, сводится к тому, что все координаты, за исключением одной, становятся циклическими.

Пусть

$$H = H(q_1, p_1, p_2 \dots p_f).$$

Тогда решение представится в виде

и

$$p_2 = \alpha_2, \dots, p_f = \alpha_f$$

$$S = \int p_1(q_1, W, \alpha_2 \dots \alpha_f) dq_1.$$

При этом p_1 получается при решении

(11)

$$H(q_1, p_1, \alpha_2 \dots \alpha_f) = W.$$

Таким образом, будет

$$t - t_0 = \int \frac{\partial}{\partial W} p_1(q_1, W, \alpha_2, \dots, \alpha_f) dq_1$$

$$\beta_k = \int \frac{\partial}{\partial \alpha_k} p_1(q_1, W, \alpha_2, \dots, \alpha_f) dq_1$$

($k=2, 3, \dots, f$).

Пример 3. Движение бросания.

Пусть будет $q_1 = z$ — вертикальная ¹ координата и $q_2 = x$, $q_3 = y$ — горизонтальные координаты.

Тогда

$$T = \frac{m}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$$

$$U = mgz$$

и, следовательно,

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + mgz.$$

Так как x и y — циклические переменные, то положим

$$p_x = \alpha_2, \quad p_y = \alpha_3$$

и получим

$$p_z = \sqrt{2m(W - mgz) - \alpha_2^2 - \alpha_3^2}$$

$$t - t_0 = \int_{z_0}^z \frac{mdz}{\sqrt{2m(W - mgz) - \alpha_2^2 - \alpha_3^2}} = -\sqrt{\frac{2}{g}} \sqrt{z_0 - z},$$

где

$$2mW - \alpha_2^2 - \alpha_3^2 = 2m^2gz_0.$$

Из этого следует, что

$$z - z_0 = -\frac{g}{2} (t - t_0)^2.$$

Два другие уравнения следуют из

$$m\dot{x} = \alpha_2, \quad m\dot{y} = \alpha_3$$

и мы находим

$$x - x_0 = \frac{\alpha_2}{m} (t - t_0)$$

$$y - y_0 = \frac{\alpha_3}{m} (t - t_0),$$

Из трех уравнений движения, исключением t , получается уравнение пути (парабола бросания)

$$z - z_0 = -\frac{g}{2} \frac{m^2}{\alpha_2^2} (x - x_0)^2.$$

$$z - z_0 = -\frac{g}{2} \frac{m^2}{\alpha_3^2} (y - y_0)^2.$$

¹ Отсчет по направлению вертикали вверх положительный.

Пример 4. Тяжелый симметричный волчок.

В § 6 мы нашли для кинетической энергии выражение

$$T = \frac{1}{2 A_x} \left[p_{\vartheta}^2 + \left(\frac{p_{\psi} - p_{\varphi} \cos \vartheta}{\sin \vartheta} \right)^2 \right] + \frac{p_{\varphi}^2}{2 A_z}.$$

Потенциальная энергия изобразится в следующем виде:

$$U = D \cos \vartheta,$$

откуда:

$$H = \frac{1}{2 A_x} \left[p_{\vartheta}^2 + \left(\frac{p_{\psi} - p_{\varphi} \cos \vartheta}{\sin \vartheta} \right)^2 \right] + \frac{p_{\varphi}^2}{2 A_z} + D \cos \vartheta.$$

Но, так как φ и ψ — циклические переменные, имеем

$$(12) \quad p_{\varphi} = \alpha_2$$

$$p_{\psi} = \alpha_3$$

и

$$p_{\vartheta} = \sqrt{2 A_x W - \left(\frac{\alpha_3 - \alpha_2 \cos \vartheta}{\sin \vartheta} \right)^2 - \frac{\alpha_2^2 A_x}{A_z} - 2 A_x D \cos \vartheta}$$

В уравнении для t положим $\cos \vartheta = u$ и получим.

$$(13) \quad t - t_0 = - \int \frac{du}{\sqrt{F}},$$

где

$$F = \frac{1}{A_x^2} \left[(1-u^2) \left(2 A_x W - \frac{A}{A_z} \alpha_2^2 - 2 A_x D u \right) - (\alpha_3 - \alpha_2 u)^2 \right].$$

Эйлеровские углы φ и ψ также выражаются подобными эллиптическими интегралами. Именно, решая уравнение (3) § 6 относительно $\dot{\varphi}$ и $\dot{\psi}$, принимая во внимание (12), получаем

$$\dot{\varphi} = \alpha_2 \left(\frac{1}{A_z} - \frac{1}{A_x} \right) + \frac{\alpha_2 - \alpha_3 \cos \vartheta}{A_x \sin^2 \vartheta}$$

$$\dot{\psi} = \frac{\alpha_3 - \alpha_2 \cos \vartheta}{A_x \sin^2 \vartheta}$$

$$\varphi = \int \dot{\varphi} dt = \alpha_2 \left(\frac{1}{A_z} - \frac{1}{A_x} \right) t - \int \frac{\alpha_2 - \alpha_3 u}{A_x (1-u^2)} \frac{du}{\sqrt{F}}$$

и

$$(14) \quad \psi = \int \dot{\psi} dt = \int \frac{\alpha_3 - \alpha_2 u}{A_x (1-u^2)} \frac{du}{\sqrt{F}}.$$

Решение эллиптического интеграла в форме (13) дает $u = \cos \vartheta$, как периодическую функцию времени. Она колеблется между двумя нулевыми положе-

ниями F , заключающими интервал, в котором сама F положительна. Если $\alpha_2 = \alpha_3$, то

$$F(-1) = -\frac{1}{A_2^2} (\alpha_3 + \alpha_2)^2$$

$$F(1) = -\frac{1}{A_2^2} (\alpha_3 - \alpha_2)^2,$$

т. е. оба значения F — отрицательны.

Чтобы движение происходило, необходимо, чтобы F не была нигде в интервале $(-1, +1)$ отрицательной; она имеет два нулевых положения u_1 и u_2 , могущих также сливаться в одно. Если нулевые положения различны, то это обозначает, что точка сферы оси волчка колеблется между двумя параллельными кругами $\vartheta = \vartheta_1$ и $\vartheta = \vartheta_2$ (сфера, описанная из центра волчка). Эта точка описывает кривую, показанную на рис. 1.

В случае двойного корня, уравнения (13) и (14) непригодны, но движение легко описывается элементарным путем, — так как $\vartheta = \text{const}$ и мы имеем случай регулярной прецессии.

Установить общее единое правило для строгого решения дифференциального уравнения (5) Гамильтона-Якоби невозможно. Во многих случаях можно найти решение, благодаря теореме о том, что S представляет сумму функций, каждая из которых в отдельности зависит от координаты q (кроме того от постоянных интегрирования $\alpha_1 \dots \alpha_f$).

$$(15) \quad S = S_1(q_1) + \dots + S_f(q_f).$$

Дифференциальное уравнение с частными производными (5) разлагается тогда на f обыкновенных дифференциальных уравнений

$$F_k \left(\frac{\partial S_k}{\partial q_k}, q_k \right) = \alpha_k.$$

или, решая по $\frac{dS_k}{dq_k}$,

$$\frac{dS_k}{dq_k} = p_k(q_k, \alpha_k).$$

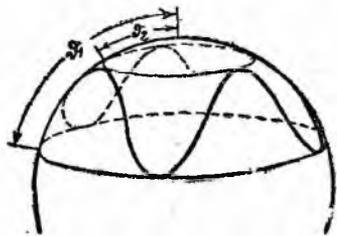


Рис. 1.

В этом случае говорят, что дифференциальное уравнение (5) решается *разделением переменных*. Выше рассмотренный случай, где все координаты кроме одной (q_1) были циклические, здесь получается, как предельный случай.

Предполагают, что

$$S = S_1(q_1, \alpha_1 \dots \alpha_f) + \alpha_2 q_2 + \dots + \alpha_f q_f.$$

Тогда получаем дифференциальное уравнение

$$H \left(q_1, \frac{\partial S}{\partial q_1} \dots \frac{\partial S}{\partial q_f} \right) = H \left(q_1, \frac{dS_1}{dq_1}, \alpha_2 \dots \alpha_f \right) = W,$$

что точно совпадает с (11).

ПЕРИОДИЧЕСКИЕ И МНОГОПЕРИОДИЧЕСКИЕ ДВИЖЕНИЯ

§ 9. Периодические движения с одной степенью свободы

Мы уже видели, что для систем с одной степенью свободы можно ввести вместо переменных q, p новые переменные φ и α таким образом, что α будет постоянной, а φ линейной функцией времени. Поэтому переменные φ и α определяются не однозначно; напротив, α можно заменить любой функцией от α , причём φ перемножается на некоторый множитель, зависящий от α .

При *периодических* движениях выгодно делать *вполне определенный выбор* φ и α . Существует два рода периодичности. Первый род заключается в том, что различным положениям системы соответствует различное значение q , а q и p — периодические функции времени; одновременно они являются функциями линейно связанного с ними переменного φ :

$$q(\varphi + \tilde{\omega}) = q(\varphi).$$

Второй — заключается в том, что всякий раз после каждого определенного приращения q , которое мы положим равным 2π , система занимает одно и то же положение. Так как эти приращения происходят всегда за одинаковый промежуток времени, то

$$q(\varphi + \tilde{\omega}) = q(\varphi) + 2\pi.$$

В первом случае мы говорим о *либрации*, во втором — о *вращении*. Примерами этого могут служить колеблющийся и вращающийся маятник (см. ниже).

Выберем в обоих случаях φ вполне определенным образом, а именно так, чтобы за время одного периода движения она получала приращение 1; пусть $\varphi = \omega$ — *угловая переменная*. Соответствующую ей сопряженную переменную обозначим через J и назовем ее *переменной действия*.

Если теперь рассматривать S как функцию q и J , то имеем

$$\omega = \frac{\partial S(q, J)}{\partial J}.$$

Таким образом, производная от ω по пути будет

$$\frac{d\omega}{dq} = \frac{\partial}{\partial J} \left(\frac{\partial S}{\partial q} \right).$$

Требование, чтобы периоды ω равны были 1, означает, что

$$\oint d\omega = \frac{\partial}{\partial J} \oint \frac{\partial S}{\partial q} dq = \frac{\partial}{\partial J} \oint p dq = 1.$$

При этом знак \oint обозначает интегрирование по всему периоду, т. е. в случае либрации пробегает по пути q , возвратившись в исходную точку, а в случае вращения — по пути длиной в 2π . Это требование выполняется, если положить, что

$$(1) \quad J = \oint \frac{\partial S}{\partial q} dq = \oint p dq,$$

т. е. под J нужно понимать приращение S за один период¹.

Итак, введение новых переменных w, J можно произвести описанным ниже образом.

Если H дана, как функция каких-нибудь канонических переменных q и p , то, определив функцию действия $S = S(q, a)$ интегрированием уравнения Гамильтона-Якоби, вычисляем интеграл

$$J = \oint \frac{\partial S}{\partial q} dq,$$

как функцию α или W . После этого вводится J вместо α (или W) в S .

Благодаря преобразованиям

$$(2) \quad \begin{aligned} p &= \frac{\partial S(q, J)}{\partial q}, \\ \omega &= \frac{\partial S(q, J)}{\partial J} \end{aligned}$$

q и p будут периодическими функциями w с периодом 1, и H функцией W от одного J .

Из канонических уравнений следует

$$J = \text{const}$$

и

$$\dot{w} = \frac{dW}{dJ} = \nu$$

¹ $\oint p dq = J + \text{const}$ удовлетворял бы тому же требованию. Действительно, преобразование $(\alpha, a) \rightarrow (w, J)$, удовлетворяющее требованию периодичности, содержит рядом с фазовой постоянной для w еще произвольную постоянную. Ее производящей функцией будет $V = \pm \frac{\omega J}{\omega} + c_1 p + c_2 J$. Приведенное выше определение J в квантовой теории оказалось очень плодотворным.

$$(3) \quad w = \nu t + \beta.$$

Так как w мы выбираем так, чтобы оно после каждого периода движения увеличивалось на 1, то ν будет положительным числом, и притом числом периодов в единицу времени, т. е. частотой движения.

Далее из $\nu > 0$ следует, что W является монотонно растущей функцией J . Зная сопряженную с \dot{a} и переменную φ , можно найти J из уравнения

$$J = \oint a d\varphi = \pm a\dot{w}.$$

Тогда уравнения преобразований будут

$$J = \pm \dot{w}a \quad w = \pm \frac{\varphi}{\dot{w}}.$$

Приведенное выше определение J , как приращение S за время одного периода, имеет то следствие, что функция

$$(4) \quad S^* = S - wJ$$

является периодической функцией w с периодом 1.

Можно также использовать это требование для однозначного определения величины J с помощью $\oint d\omega = 1$ вплоть до аддитивной постоянной; при этом приходим к уравнению (1). Функцию S^* также можно вместо S рассматривать, как производящую канонических преобразований, сводящую q и p к w и J . По § 7 S удовлетворяет уравнению

$$p\dot{q} = -w\dot{J} + \frac{dS}{dt},$$

из чего для S^* следует

$$p\dot{q} = J\dot{w} + \frac{dS^*}{dt},$$

а это говорит о том, что S^* —производящая функция преобразований

$$p = \frac{\partial}{\partial q} S^*(q, w)$$

$$(5) \quad J = -\frac{\partial}{\partial w} S^*(q, w).$$

Вычисление интеграла J требует исследования зависимости между q и p , дающейся уравнением

$$(6) \quad H(q, p) = W.$$

Эта зависимость изображается группой кривых (с параметром W) в плоскости (p, q) . Случаям либрации и вращения соответствуют характерные рисунки.

При *либрации* должна необходимо существовать замкнутая область кривой, и J обозначает замкнутую площадь (являющуюся по (19) § 7 каноническим инвариантом).

При *вращении* p должно быть периодической функцией q с периодом 2π , и J должно обозначать площадь, ограниченную кривой, осью q и двумя ординатами, находящимися на расстоянии 2π . Для наглядного представления рассмотрим это с точки зрения классической механики, взяв за основание покоящуюся систему координат.

По (8) § 8 имеем

$$p = \sqrt{2\mu} \sqrt{W - U(q)}.$$

Чтобы наступила *либрация*, подрадикальное выражение должно иметь два нулевых значения q' и q'' , между которыми оно положительно; тогда p будет исчезать только на концах интервала (q, q'') .

Чтобы из обоих ответвлений кривой (6) могла получиться кривая, остающаяся при обходе замкнутой, — необходимо, чтобы $\frac{dp}{dq}$ для q' и q'' была бесконечно малой.

Далее имеем

$$\frac{dp}{dq} = -\sqrt{\frac{\mu}{2}} \frac{1}{\sqrt{W - U(q)}} \cdot \frac{dU}{dq}.$$

Это условие выполняется, если одновременно $\frac{dU}{dq} = 0$, т. е. когда q' и q'' — простые нулевые положения подрадикального выражения.

В этом случае возникающий обход кривой, симметричный относительно оси q , имеет тот же обход, что и кривая, так как по (8) § 5

$$pq = 2T$$

и произведение $p dq$ всегда положительно; при этом необходимо при одном обходе ($dq > 0$) сперва совершать обход по верхнему ($p > 0$) разветвлению, а при обратном обходе ($dq < 0$) по нижнему разветвлению.

Координата q описывает всю область между нулевыми положениями q' и q'' . Эти нулевые положения представляют *пределы либрации*. Если варьировать W , то все соответствующие кривые лягут одна внутри другой, не пересекаясь.

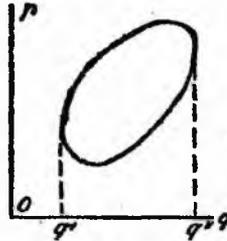


Рис. 2.

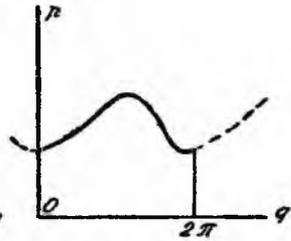


Рис. 3.

При уменьшении W нулевые положения смещаются друг к другу и сходятся в одну точку, лишь бы между ними не появлялись новые нулевые положения. Эта точка называется *центром либрации*, в котором

$$\frac{dU}{dq} = 0.$$

Она соответствует устойчивому положению равновесия системы, потому что движение, возникающее при незначительном изменении начальных условий, остается вблизи ее. Если между q' и q'' появляются новые нулевые положения, то в первое мгновение они сливаются, при этом также

$$\frac{dU}{dq} = 0.$$

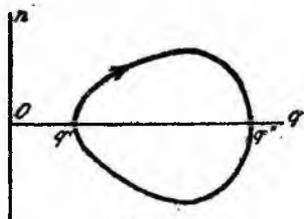


Рис. 4.

Но здесь мы имеем дело с неустойчивым положением равновесия, ибо при незначительном изменении W движение не остается в непосредственной близости от точки равновесия. При увеличении W может наступить такой случай, когда при q' и q'' производная $\frac{dU}{dq}$ исчезает; в

этом случае мы также имеем дело с неустойчивым положением равновесия.

Для других значений W движение асимптотически во времени приближается к неустойчивому положению равновесия. Тогда говорят о *предельном движении*.

Для наступления *вращательного движения* необходимо, чтобы U была периодична в отношении q (мы понимаем период в 2π); далее, полрадикальное выражение всегда должно быть положительным.

Для более наглядного объяснения этих понятий, рассмотрим колебание маятника, при котором возможны все три случая: вращения, либрации и предельного движения.

Сравнивая с (10) § 8, имеем

$$p = \sqrt{2A} \sqrt{W + D \cos q} \quad D > 0.$$

Кривые (6) имеют вид, изображенный на рисунке 5.

Для $W = -D$ кривые стягиваются к центру либрации $q = 0$;

Для $-D < W < D$ имеем либрацию между пределами

$$q' = \arccos \left(-\frac{D}{W} \right)$$

$$q'' = -\arccos \left(-\frac{D}{W} \right).$$

Напротив, для $W > D$ мы имеем вращение, при котором маятник делает обороты постоянно в неизменном направлении. В предельном случае $W = D$ он приближается асимптотически к положению $q = \pi$.

Интеграл

$$(7) \quad J = \oint \sqrt{2A} \sqrt{W + D \cos q} dq$$

в этом случае эллиптический. Его можно привести к более простому интегралу лишь при том условии, когда пределы либрации лежат близко друг от друга (по сторонам центра либрации). В этом случае расчеты полностью соответствуют решению задачи линейного гармонического осциллятора, к которому сейчас и перейдем.

Пример. *Линейный гармонический осциллятор.*

В § 7 мы уже нашли переменные φ и α , при этом q имеет по (18) § 7 относительно φ период $\omega = 2\pi$.

Переход к w и J совершается по формулам

$$J = \int_0^{2\pi} \alpha d\varphi = 2\pi \alpha.$$

и

$$w = \frac{\omega}{2\pi} = \nu t + \delta,$$

где

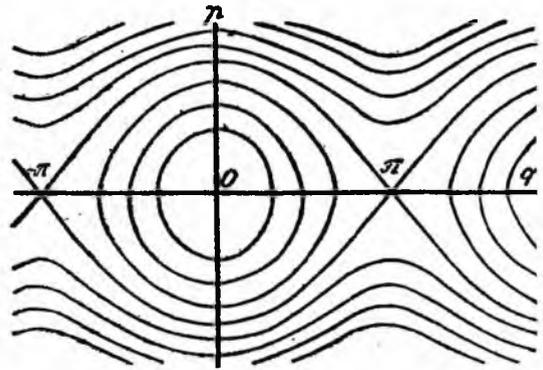


Рис. 5.

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi}, \quad \delta = \frac{\beta}{2\pi}.$$

Движение теперь выразится:

$$q = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2J}{m\nu}} \sin 2\pi w$$

$$p = \sqrt{2m\nu J} \cos 2\pi w.$$

Энергия будет

$$H = W = \nu J.$$

Из этого немедленно вытекает соотношение

$$\nu = \frac{W}{\partial J}.$$

Чтобы показать, как, не зная φ и α , перейти к угловым переменным и переменным действия, сделаем снова расчет осциллятора, исходя из

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega^2 q^2.$$

Положим это выражение равным W , тогда

$$p = \sqrt{2mW - m^2 \omega^2 q^2} = \sqrt{2mW} \sqrt{1 - \frac{q^2}{a^2}},$$

где для сокращения

$$\frac{2W}{m\omega^2} = a^2.$$

Из этого заключаем, что пределы либрации заключаются между

$$q = +a \text{ и } q = -a$$

Вводя с помощью уравнения

$$q = a \sin \varphi$$

вспомогательную переменную φ , пробегающую за период движения от 0 до 2π , вычислим интеграл

$$J = \sqrt{2mW} \oint \sqrt{1 - \frac{q^2}{a^2}} dq.$$

После подстановки имеем

$$J = \frac{2W}{\omega} \int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi d\varphi = \frac{2\pi}{\omega} W$$

и поэтому энергия или функция Гамильтона

$$(8) \quad W = H = \nu J,$$

где

$$\omega = 2\pi\nu,$$

Чтобы выразить координату q в новых переменных w, J, a , следовательно и функцию времени, — нет надобности вычислять само S .

А именно:

$$w = \frac{\partial}{\partial J} S(q, J) = \int \frac{\partial p}{\partial J} dq,$$

где p является функцией q и J :

$$p = \sqrt{2m\nu J - 4\pi^2 \nu^2 m^2 q^2}.$$

Мы получаем

$$w = \int \frac{m\nu dq}{\sqrt{2m\nu J - 4\pi^2 \nu^2 m^2 q^2}} = \frac{1}{2\pi} \arcsin \sqrt{\frac{2\pi^2 \nu m}{J} q}$$

и

$$(9) \quad q = \sqrt{\frac{J}{2\pi^2 \nu m}} \sin 2\pi w,$$

где

$$w = \nu t + \delta.$$

Для p следует

$$(10) \quad p = \sqrt{2m\nu J} \cdot \cos 2\pi w.$$

Для маятника с малой длиной соответствующие формулы имеют вид

$$W = \nu J$$

$$(11) \quad \begin{aligned} q &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2J}{A\nu}} \sin 2\pi w \\ p &= \sqrt{2A\nu J} \cos 2\pi w \end{aligned}$$

§ 10. Адиабатические инварианты переменных действия и квантовые условия для одной степени свободы

После того, как мы подробно рассмотрели механику периодических систем с одной степенью свободы, перейдем к вопросу о том, каким образом можно применить механические законы к *атомной механике*, главной особенностью которой является *существование дискретных стационарных состояний*. Приближенной картиной этого служит здесь по Планку простой линейный гармонический осциллятор (см. § 1).

Стационарные состояния в этом случае устанавливаются так, что энергия имеет лишь дискретные значения

$$W = n \cdot \gamma h \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

Теперь речь идет о том, можно ли поступать таким же образом в случае любых периодических систем с одной степенью свободы. В развитии атомной механики современная точка зрения придерживается классической механики, которая в применении к большому кругу явлений сыграла громадную роль. Так, осциллятор Планка основан на представлении о том, что движение колеблющейся частички происходит по классическим законам; хотя не все движения с произвольными начальными состояниями (значениями энергии) рассматриваются равноправными в этом отношении, но некоторые известные движения, задающиеся значением энергии по (1), при взаимодействии с излучением исключаются из этого правила благодаря особенной „устойчивости“.

Стремление охватить классической механикой по возможности более широкий круг явлений оказалось плодотворным. Исходя из этого, во главе всех наших рассуждений мы ставим требование делать вычисления стационарных состояний атомной системы, сохраняя, по возможности, шире законы классической механики, причем классическое излучение совершенно отбросим.

Для выполнения этого требования необходимо, чтобы движение происходило так, чтобы о нем можно было говорить, как о „состоянии“ системы.

Этот случай не имеет места, например, когда траектория уходит в бесконечность или приближается асимптотически к предельной кривой; но при *периодическом движении* можно смело говорить, что система пребывает в определенном состоянии. Ниже мы увидим, что существует большой класс многопериодических движений, для которых это соображение сохраняет силу. С другой стороны развитие квантовой теории показало, что этим исчерпывается круг таких процессов движения для стационарных состояний, в которых можно еще ожидать сохранения классической механики; в этом томе мы будем придерживаться границ этого курса.

Следующий ближайший вопрос заключается в отыскании условий, при которых возможно выделение стационарных движений из континуума разновидностей механических движений.

Попробуем сперва дать ответ для случая периодической системы с одной степенью свободы.

На первый взгляд здесь необходимо было бы применить просто формулы (1), введенные для осциллятора, и так как ν , вообще говоря, является функцией W , нужно было бы для определения W решить трансцендентное уравнение. Но этот метод необходимо отбросить, ибо он ведет в некоторых случаях к противоречию с опытом (например, при двухатомных молекулах, атомы которых связаны между собой агармонически) и теоретически оказывается невыдержанным (см. § 12).

Квантовые условия, благодаря которым выделяются стационарные пути движений, можно свести к такой форме, в которой некоторая известная определенная механически величина будет являться целым кратным числом планковой постоянной.

В случае осциллятора это есть частное $\frac{W}{\nu}$. Вопрос состоит в определении величин, которые выступают при исследовании ругих систем, на место этой величины. С этой целью исследуем с ловия, которым должна удовлетворять такая „квантующая“ величина. В первую очередь она должна быть *определена однозначно и не зависеть от системы координат*. Поэтому выбор ее был бы ограничен очень незначительно и, если бы не было известно ничего другого, то можно было бы руководиться тем успехом, с которым согласуется теория с практическим опытом. Именно поэтому Эренфест имеет огромную заслугу перед развитием квантовой теории, установив постулат, позволяющий дать определение квантовым величинам. Мысль Эренфеста основана на том, что атомные системы рассматривают не изолированными, как было до этого времени, но принимаются во внимание и внешние воздействия.

Выше мы постулировали, что для изолированных систем в стационарных состояниях должны сохраняться выводы классической механики. Теперь выставляется требование вместе с Эренфестом, чтобы, где только возможно и насколько возможно, при воздействии внешних влияний сохранялась классическая механика. Поэтому необходимо исследовать, в какой степени это возможно, не впадая в противоречия с принципами квантовой теории. По изложенным соображениям „квантующая“ величина изменяется на кратное целых чисел от h . Поэтому, если внешнее воздействие недостаточно для того, чтобы совершить изменение на h , то квантовая величина остается совершенно неизменной.

Отчего зависит способность внешнего воздействия вызвать изменение (квантовый скачок) или не вызвать его? Из опыта известно, что квантовые скачки могут вызываться световыми и

молекулярными ударами. При этом получают воздействия, очень быстро меняющиеся со временем. Рассматривая в противоположность этому очень медленно изменяющееся действие (медленно по сравнению с процессами движения в атомной системе), напр., включение электрических или магнитных полей, делаем заключение, как учит нас опыт, что в этом случае квантовые переходы не возбуждаются, не наблюдается ни световая эмиссия, ни какие-либо другие процессы, которые можно было бы связать с квантовыми скачками. Квантовые скачки происходят, вероятно, совсем не механически. Таким образом, требование Эренфеста о соблюдении классической механики или о внешних воздействиях мыслимо лишь в случае, если воздействием не вызываются никакие квантовые переходы, т. е. при необычайно медленных во времени процессах. *Утверждение о том, что в предельном случае бесконечно медленных изменений остается в силе классическая механика*, Эренфест, аналогично с общепринятой терминологией в термодинамике¹, называет *адиабатической гипотезой*; Бор говорит о *принципе механической преобразуемости*.

Этот постулат сильно ограничивает произвол в выборе квантующей величины, так как теперь рассматриваются такие величины, которые по законам классической механики остаются инвариантными при медленных изменениях. Их называют (что делает и Эренфест) „адиабатическими инвариантами“.

Для истолкования понятия адиабатических инвариантов, рассмотрим пример математического маятника с массой m , с длиной нити l , которая медленно укорачивается, для чего нить перекинута через точку привеса. Это укорачивание обусловливает изменение энергии W и частоты ν маятника; но можно показать, что для малых колебаний величина $\frac{W}{\nu}$ остается постоянной. Сила, натягивающая нить, состоит при отклонении φ из части силы тяжести $mg \cos \varphi$ и из центробежной силы $ml\dot{\varphi}^2$.

Работа, произведенная вследствие одного укорочения нити, равна

$$A = - \int mg \cos \varphi dl - \int ml \dot{\varphi}^2 dl.$$

Если это укорочение происходит так, что продолжительность его процесса не находится ни в какой зависимости от продолжительности колебания и является достаточно медленным, чтобы можно было говорить о возможной амплитуде, то можно написать,

$$dA = - mg \overline{\cos \varphi} dl - ml \overline{\dot{\varphi}^2} dl,$$

где черта обозначает среднее за один период.

¹ Записки по физике, 51 ст. 327, 1916. — Эренфест создал свою адиабатическую гипотезу совсем иным путем, а именно, исследуя статистические основы формул излучения Планка.

Для малых колебаний положим $\cos \varphi = 1 - \frac{\varphi^2}{2}$. Подставляя видим, что dA распадается на часть $-mgdl$, представляющую работу подъема маятника, и вторую часть

$$dW = \left(\frac{mg}{2} \bar{\varphi}^2 - ml \bar{\varphi}^2 \right) dl.$$

обозначающую приобретенную энергию колебания. Средние значения кинетической и потенциальной энергии колебания маятника равны друг другу; иначе говоря, они равны половине общей энергии W :

$$\frac{W}{2} = \frac{m}{2} l^2 \bar{\varphi}^2 = \frac{m}{2} gl \bar{\varphi}^2.$$

После подстановки следует

$$dW = -\frac{W}{2l} dl.$$

Но так как число колебаний ν пропорционально $\frac{1}{\sqrt{l}}$, то

$$\frac{d\nu}{\nu} = -\frac{dl}{2l}.$$

Имеет силу также $\frac{dW}{W} = \frac{d\nu}{\nu}$.

Это дифференциальное уравнение говорит о том, как связана при адиабатическом укорачивании энергия колебания с частотой; интегрируя, можно высказать следующее утверждение:

$$\frac{W}{\nu} = \text{const.}$$

Подобные соображения имеют место при медленном изменении ν с помощью какого-либо другого внешнего влияния. Так как гармонический осциллятор математически эквивалентен маятнику с бесконечно малой длиной, то и для него также $\frac{W}{\nu} = \text{const.}$

Из этого заключаем о полной согласованности квантового условия (1) Планка с адиабатической гипотезой. И, наоборот, можно показать, что для других периодических систем с одной степенью свободы $\frac{W}{\nu}$ является не адиабатически инвариантным.

Вспомним теперь о том, что по (8) § 9 величина $\frac{W}{\nu}$ при гармоническом осцилляторе одновременно представляет переменную действия J . В таком случае можно, вообще говоря, уста-

новить для периодической системы с одной степенью свободы квантовое условие

$$(2) \quad J = nh.$$

Величина J удовлетворяет требованию однозначности, так как она независима от системы координат (благодаря инвариантности $\iint dp, dq$ сравн. § 7); теперь мы покажем, что она *адиабатически инвариантна*.

Общее доказательство теоремы об адиабатической инвариантности (или, как говорит Бор о механической преобразуемости) *переменных действия* было произведено одновременно для нескольких степеней свободы Бургером¹ и Крутковым².

Представим себе механическую систему с одной степенью свободы, находящуюся под внешним влиянием. Это можно выразить тем, что в уравнения движения кроме переменных вводится еще параметр, зависящий от времени $a(t)$. Далее, под адиабатическим изменением системы будем подразумевать такое изменение, которое, во-первых, не имеет никакого отношения к периоду ненарушенной системы, и, во-вторых, происходит достаточно медленно, так что \dot{a} можно рассматривать, как произвольно малую величину. Предположим затем, что в известной области при постоянном a движение оказывается периодическим, и мы можем ввести угловую переменную и переменную действия.

Переменная действия J инвариантна адиабатически до тех пор, пока не исчезнет частота.

Функция Гамильтона.

$$H(q, p, a(t))$$

зависит от времени, поэтому закон энергии не действителен, но остаются канонические уравнения движения

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

Мы произвели такие канонические преобразования, которые при постоянном a приводят переменные q, p к угловой переменной ω и переменной действия J . Здесь целесообразно преобразования записать в форме [ср. (1) § 7 и (5) § 9]

$$p = \frac{\partial S^*}{\partial q}$$

$$J = -\frac{\partial S^*}{\partial \omega}.$$

¹ M. Burgers, Ann. d. Physik, Bd. 52, S. 195, 1917.

² S. Krutkow, Proc. Amsterdam Acad, Bd 21, S. 1112 (comm. 1918).

В функции S^* кроме q и ω содержится и параметр a , ввиду чего она зависит также от времени; по (1) § 7 H переходит в

$$\bar{H} = H + \frac{\partial S^*}{\partial t}.$$

Итак, канонические преобразовывающие уравнения следующие:

$$\begin{aligned} \dot{\omega} &= \frac{\partial H}{\partial J} + \frac{\partial}{\partial J} \left(\frac{\partial S^*}{\partial t} \right), \\ \dot{J} &= - \frac{\partial H}{\partial \omega} - \frac{\partial}{\partial \omega} \left(\frac{\partial S^*}{\partial t} \right). \end{aligned}$$

Так как H зависит только от переменных действия, имеем

$$\dot{J} = - \frac{\partial}{\partial \omega} \left(\frac{\partial S^*}{\partial t} \right) = - \frac{\partial}{\partial \omega} \left(\frac{\partial S^*}{\partial a} \right) \dot{a}.$$

При этом дифференцирование производится по t и a , при постоянных q и ω и дифференцирование по ω при постоянных J и a . Изменение J в интервале времени (t_1, t_2) теперь составляет

$$J^{(2)} - J^{(1)} = - \int_{t_1}^{t_2} \dot{a} \frac{\partial}{\partial \omega} \left(\frac{\partial S^*}{\partial a} \right) dt.$$

При наличии (как мы предполагаем) медленного, не связанного с периодом системы изменения a , можно \dot{a} вынести за знак интеграла.

Доказательство инвариантности J сводится к доказательству того, что

$$(3) \quad \frac{J^{(2)} - J^{(1)}}{\dot{a}} = - \int_{t_1}^{t_2} \frac{\partial}{\partial \omega} \left(\frac{\partial S^*}{\partial a} \right) dt$$

имеет величину порядка $\dot{a}(t_2 - t_1)$, откуда именно и следует, что в пределе при бесконечно медленном изменении ($\dot{a} \rightarrow 0$) и при конечном $\dot{a}(t_2 - t_1)$ изменение J исчезает. Но так как S^* (по § 9) — периодическая функция ω , то это соображение действительно и для $\frac{\partial S^*}{\partial a}$; она остается неизменной при введении переменных ω, J, a .

Таким образом, подинтегральное выражение (3) представляет ряд Фурье

$$\sum_{\tau} A_{\tau}(J, a) e^{2\pi i \tau \omega} -$$

без постоянного члена (это обстоятельство мы отметили индексом при знаке суммы). Напишем ω , как функцию времени; тогда оцененный интеграл будет:

$$\int_{t_1}^{t_2} \sum_{\tau} A_{\tau}(J, a) e^{2\pi i \tau [v(J, a)t + \delta(J, a)]} dt.$$

Стоящее под интегралом выражение уже не является теперь точно периодическим во времени; вблизи определенной временной точки (точки времени), которую теперь полагаем равной нулю $t=0$, его можно написать в форме:

$$\begin{aligned} (4) \quad & \sum_{\tau} (A_{\tau}^0 + A_{\tau}^1 \dot{a}t + \dots) e^{2\pi i \tau [v^0 t + \delta^0 + \dot{a}(v^1 t^2 + \delta^1 t) \dots]} \\ & = \sum_{\tau} A_{\tau}^0 e^{2\pi i \tau (v^0 t + \delta^0)} \\ & + \dot{a} \sum_{\tau} [2\pi i A_{\tau}^0 \tau (v^1 t^2 + \delta^1 t) + A_{\tau}^1 t] e^{2\pi i \tau (v^0 t + \delta^0)} + \dots \end{aligned}$$

где значения A_{τ}^0 , A_{τ}^1 , v^0 , v^1 , δ^0 , δ^1 относятся к точке $t=0$.

Если проинтегрировать это выражение по периоду первого члена, то получатся выражения величины порядка aT и $\dot{a}T^2$, где T означает продолжительность периода. Произведем развертку (4) вначале интервала (t_1, t_2) и образуем интеграл, распространяющийся на период первого члена. После этого, произведя новую развертку (4) для начала оставшегося интервала, напишем снова интеграл по периоду первого члена. Будем продолжать таким образом процесс до тех пор, пока не будет исчерпан весь интеграл (t_1, t_2) .

Последний интеграл, вообще говоря, не распространяется на полный период, но он имеет конечную величину даже и тогда, когда $(t_2 - t_1)$ является произвольно большим. Из этого видно, что, если T остается конечным на всем пути интегрирования, то v^0 не исчезает и общий интеграл имеет величину порядка $\dot{a}(t_2 - t_1)$, чем и доказана адиабатическая инвариантность J . На основании этой инвариантности и результатов, полученных при исследовании резонанса, мы пришли к выводу, что J есть в общем случае квантовая величина. Это предположение подтвердилось дальнейшим развитием квантовой теории. Сформулируем его следующим образом.

Квантовое условие. При стационарных состояниях периодической системы с одной степенью свободы переменная действия является кратной целой величины h ;

$$J = nh.$$

Благодаря этому квантовому условию¹ устанавливаются энергетические уровни, как функций квантового числа n .

Упомянутый во введении экспериментальный опыт электронных ударов позволяет чисто эмпирически определить уровни энергии атомной системы.

Сравнение этого определения с теоретическими значениями энергии дает возможность для проверки основных положений квантовой теории в той степени, в какой мы ее здесь рассмотрели. Связь атомной системы с излучением происходит, как было упомянуто в введении, по известному независимому квантовому закону, — частотному условию Бора

$$h\tilde{\nu} = W^{(1)} - W^{(2)},$$

регулирующему частоту испускаемого атомными системами и поглощаемого света. При этом $W^{(1)}$ и $W^{(2)}$ обозначают энергию двух состояний, а $\tilde{\nu}$ обозначает частоту света, эмиссия или абсорбция которого связана с переходом системы из состояния 1 в состояние 2. В случае эмиссии ($W^{(1)} > W^{(2)}$) формула дает положительное $\tilde{\nu}$, в случае же абсорбции ($W^{(1)} < W^{(2)}$) — отрицательную $\tilde{\nu}$.

Частотное условие Бора представляет возможность точной проверки квантовых правил при одновременном использовании частот, которые определяются на основании спектров.

§ 11. Принцип соответствия для одной степени свободы

В обоих законах атомной механики, выведенных в § 10, находит свое обоснование требование устойчивости атома, вопрос о котором возбуждался еще во введении.

Обратимся теперь к вопросу, в какой степени они соответствуют требованиям о сохранении классической теории, как предельного случая квантовой теории.

В обоих квантовых законах характерной величиной выступает планковская постоянная h , измеряющая расстояние квантовых состояний.

Наше требование означает, что в предельном случае, когда $h \rightarrow 0$, квантовые законы переходят в классические. Тогда дискретные уровни энергии сливаются в континуум классической теории. Особенно тщательного исследования требует условие частот. Исследуем, согласуется ли частота, вычисленная на его основании, с частотой в предельном случае, ожидаемой по классической теории.

¹ Это квантовое условие впервые в геометрической форме было приведено М. Планком в „Лекциях по теории теплоизлучения“ 1 изд. § 150, 1906. Оно также встречается у П. Дебая „Доклады по кинетической теории материи и электричества“. S. 27, 1913.

По классической теории *излучение системы электрически заряженных частиц* с зарядами e_k в местах r_k определяется электрическим моментом

$$p = \sum_k e_k r_k.$$

Если излучение за период незначительно, то для определенного промежутка времени можно не принимать во внимание затухания. В случае системы с одной степенью свободы, что имеет здесь место, прямоугольные координаты зарядов будут периодическими функциями

$$w = \nu t + \delta$$

с периодом 1. Так как то же действительно и для p , каждую компоненту электрического момента можно развернуть в ряд Фурье в виде

$$\sum_{\tau=-\infty}^{\infty} C_{\tau} e^{2\pi i \tau w}.$$

Здесь C_{τ} — комплексные числа, но, так как электрический момент реальный, то C_{τ} и $C_{-\tau}$ должны быть сопряженными комплексными величинами.

На основании этого положения колебания электрического момента во времени можно представлять себе, как некоторое наложение гармонического колебания и частоты $\tau\nu$; амплитуды соответствующих частичных колебаний момента равны $|C_{\tau}|$, а их энергии пропорциональны $|C_{\tau}|^2$.

Одно такое частичное колебание классически давало бы частоту излучения

$$(1) \quad \tilde{\nu}_{kl} = \tau\nu = \tau \frac{dW}{dJ} = \frac{dW}{d\frac{J}{\tau}}.$$

Сравним ее с квантотеоретической частотой²

$$\tilde{\nu}_{qu} = -\frac{\Delta W}{h}.$$

В рассматриваемом здесь квантовом переходе уменьшим квантовое число n на τ

$$\Delta J = J_2 - J_1 = (n_2 - n_1)h = -\tau h,$$

так что можно написать

$$(2) \quad \tilde{\nu}_{qu} = \frac{\Delta W}{\Delta\frac{J}{\tau}}.$$

¹ В ряде Фурье рядом с τ появляется всегда и $-\tau$, как коэффициент; знак для классической частоты не имеет значения.

² Положительное $\tilde{\nu}$ в выражении квантотеоретической частоты обозначает эмиссию, отрицательное — поглощение.

Переходя к пределу $h \rightarrow 0$ или $\Delta \frac{J}{\tau} \rightarrow 0$, замечаем тождественность (1) и (2).

Для конечных h соотношение между частотами (1) и (2) можно сформулировать следующим образом:

В квантовой теории *производные* классической теории заменяются *частными разностей*. Переходов к пределу бесконечно малых изменений независимых переменных, при конечных интервалах величины h , не делается.

Переход между двумя соседними квантовыми состояниями при $\tau=1$ соответствует классическому *основному колебанию*; переход, при котором n изменяется на τ , соответствует классическому τ -ому *оберколебанию* $\tilde{\nu} = \tau\nu$.

Это взаимоотношение между классической и квантотеоретической частотами представляет сущность *принципа соответствия* Бора.

В общем случае, при таком соответствии, квантотеоретическая частота $\tilde{\nu}$ и классическая $\tau\nu$ все же различны.

Если переходить (вместо $\lim h \rightarrow 0$) к пределу больших квантовых чисел W и рассматривать лишь изменения n , являющиеся относительно малыми по сравнению со значением n , то благодаря монотонному характеру (9) функции $W(J)$ производные будут очень близко совпадать с частными разностей, и тогда получается приближенно правильное уравнение.

$$\tilde{\nu} = \tau\nu = (n_1 - n_2)\nu \quad (n_1, n_2 \text{ большие; } \frac{n_1 - n_2}{n_1} \text{ мало}).$$

Если $n_1 - n_2$ не мало по сравнению с n_1 , то совпадение классической и квантово-теоретической частоты еще менее соответствует действительности.

При заданном n_1 даже соответствие частот при эмиссии ($n_1 > n_2$) имеет предел, в то время как $\tau = n_1 - n_2$ не может быть больше n_1 .

До сих пор установленные квантовые законы еще не дают *полного описания* процессов излучения. Например, световая волна, кроме частоты, определяется еще интенсивностью, фазой и состоянием поляризации. Но квантовая теория в настоящий момент не в состоянии еще дать точного ответа. Правда, Бор показал, как можно получить во всяком случае приближенное понятие об интенсивности и поляризации, *перенося принцип соответствия от частот на амплитуды*.

Чтобы квантовая и классическая теории, несмотря на различные механизмы излучения, в предельном случае больших квантовых чисел (или при $\lim h \rightarrow 0$) придавали то же значение излучению, также и в отношении распределения интенсивности при частичных колебаниях, — необходимо предположить, что коэффициенты Фурье C_τ в каждом предельном случае определяют силу кванто-теоретической световой эмиссии.

Их физическое значение различно смотря по тому, как понимать механизм излучения. Предположим, что излучение происходит лишь во время процесса перехода, при строгом соблюдении закона сохранения энергии; тогда C_{τ} определяют вероятность перехода.

По новому учению Бора атомная система в возбужденном состоянии (состояние высокой энергии) излучает произвольно частоты ν_{q_n} , соответствующие переходам к состояниям низших энергий с определенными амплитудами C_{τ, q_n} . Принцип соответствия говорит, что для больших квантовых чисел C_{τ, q_n} приближенно совпадают с классическими C_{τ} .

При этом C_{τ, q_n} определяют вероятности переходов с условием, чтобы закон сохранения энергии сохранялся статистически. Рассматривая различные компоненты электрического момента p одновременно с интенсивностями, мы получаем определение поляризационных отношений.

Особенно важен случай, когда $C_{\tau} = 0$; тогда соответствующая частота квантово-теоретически не будет высылаться, и переход, соответствующий ей, не наступит. Так как принцип соответствия дает лишь соответствие между классическим и квантово-теоретическим *излучением*, — выведенные из него возможности имеют силу лишь в тех случаях, когда атомная система находится во взаимодействии с излучением. Сохранение его для переходов между атомными системами при ударах не обязательно.

На основании принципа соответствия, легко преодолевается затруднение, встретившееся нам при резонаторе еще во введении (§ 1, 2).

Представим длину q , как функцию угловой переменной по (9) § 9.

$$= \sqrt{\frac{J}{2\pi^2 \nu m}} \sin 2\pi w.$$

Это очевидно представляет ряд Фурье лишь с одним членом $\tau = \pm 1$, смотря по тому, возьмем ли мы положительный корень или отрицательный. По принципу соответствия, квантовое число при резонаторе должно измениться только на 1 и поэтому следует

$$\tilde{\nu} = \nu.$$

Вследствие принципа соответствия получается, что некоторый *резонатор* в отношении частоты излучения ведет себя как кванто-теоретически, так и классически; но при других аномальных системах, как мы увидим в дальнейшем, это ни в коем случае не имеет места.

§ 12. Применение к ротатору и гармоническому осциллятору

1. Ротатор. Функция Гамильтона по (1) § 6

$$H = \frac{1}{2A} p^2,$$

где p — импульс, сопряженный углу вращения φ , имеющий значение импульса вращения.

Здесь

$$J = \oint p d\varphi = 2\pi p,$$

потому что каждый раз, при увеличении φ на 2π , система занимает то же положение.

Тогда энергия будет функцией переменных действия или квантового числа m

$$(1) \quad W = H = \frac{1}{8\pi^2 A} J^2 = \frac{h^2}{8\pi^2 A} m^2$$

и угловая переменная

$$\omega = \frac{\varphi}{2\pi} = \nu t + \delta,$$

где

$$\nu = \frac{\partial W}{\partial J} = \frac{J}{4\pi^2 A} = \frac{h}{4\pi^2 A} m.$$

Это исчисление находит применение в физике при движении двухатомных молекул и в двух областях явлений: в теории полос и теории удельных теплоемкостей газов.

Простейшую модель двухатомной молекулы представляет так называемый „гантель“, т. е. два атома, как бы две материальные точки, находящиеся на жестком расстоянии l и вращающиеся вокруг оси, перпендикулярной к линии соединения атомов, с моментом инерции A .

Строгое обоснование этого предположения, т. е. пренебрежение вращением вокруг линии соединения атомов и связанное с этим волчковым движением предположение неизменяющегося расстояния (т. е. его дополнение общим постулированием) будет дано ниже (§ 19).

а) Теория полос.

Если принять, что молекула имеет электрический момент (например, HCl — соединение ионов H^+ и Cl^-), то она будет излучать по классической теории свет и при том с частотой

$$\nu = \frac{\partial W}{\partial J} = \frac{J}{4\pi^2 A},$$

но оберколебания в этом случае не наступят.

Компоненты электрического момента p в плоскости вращения, если материальные точки имеют заряды e и $-e$, будут

$$p_x = e(x_2 - x_1) = el \cos 2\pi\omega$$

$$p_y = e(y_2 - y_1) = el \sin(\pm 2\pi\omega).$$

Два знака соответствуют двум возможным направлениям вращения.

Следовательно, выражение компонентов p через ω содержит лишь по одному члену Фурье $\tau=1$ или $\tau=-1$.

Нужно ожидать, что такая молекула с моментом будет излучать также квантотеоретически, но квантотеоретические частоты должны быть существенно другими.

Энергия стационарных состояний вычисляется из (1). Так как здесь выступает лишь один член *Фурье*, квантовое число может изменяться только на +1 или -1. Частотное условие Бора таким образом дает для эмиссии $(m+1) \rightarrow m$

$$(2) \quad \tilde{\nu} = \frac{h}{8\pi^2 A} \left[(m+1)^2 - m^2 \right] = \frac{h}{8\pi^2 A} (2m+1).$$

Сравнивая эту формулу с формулой для классической частоты

$$\nu = \frac{h}{8\pi^2 A} 2m$$

из соотношения

$$\tilde{\nu} = \nu \left(1 + \frac{1}{2m} \right)$$

замечаем, что относительная разница обеих частот тем меньше, чем больше m .

Здесь квантовая и классическая теории, вплоть до малой аддитивной разницы частот, не дают ничего существенно различного в системах эквидистанционных линий эмиссионного и абсорбционного спектров. Это представляет простейший случай закона полос, впервые найденного экспериментально Десландром.

Можно сказать, что эти линии необходимо искать в ультра-красной части. В молекуле HCl, например, вращается легкий атом H с массой $1,65 \cdot 10^{-24}$ г вокруг более тяжелого атома Cl на расстоянии, имеющем величину порядка всех молекулярных расстояний, скажем, расстояния в a ангстрем или $a \cdot 10^{-8}$ см. Момент инерции равен

$$A = a^2 \cdot 1,65 \cdot 10^{-10} \text{ г см}^2.$$

Частота первой линии

$$\tilde{\nu} = \frac{5 \cdot 10^{11}}{a^2} \text{ сек}^{-1}$$

и длина волны

$$\lambda = \frac{c}{\tilde{\nu}} = 0,06 \cdot a^2 \text{ см.}$$

Так как a — величина порядка 1, то речь идет о линиях по ту сторону оптически доступной ультра-красной части. Эти чисто „ротационные полосы“ наблюдались, например, в спектре водяного пара. У многих газов были найдены полосы, возникающие вследствие соединенного действия колебания ядер друг относительно друга и вращения; они имеют одинаковый тип

эквидистанционных линий, но лежат в области существенно коротких волн.

Их теорию мы будем рассматривать ниже (§ 20).

б) Теплота вращения двухатомного газа. Те же самые представления о гантелевидных молекулах, использованные нами в вопросе полос, приводят к правильным результатам для высоких температур, а также и для удельных теплоемкостей.

Такой „гантели“ приписывается 3 переносных и 2 вращательных степени свободы, не принимая во внимание вращения вокруг линии соединения атомов. Каждой степени свободы, по закону равного распределения классической статистической механики (без потенциальной энергии) соответствует среднее значение энергии $\frac{1}{2} kT$. Таким образом, для 5 названных степе-

ней свободы молекул это составляет $\frac{5}{2} kT$, откуда молекулярная теплота равна $\frac{5}{2} R$.

Однако Эйкен¹ установил экспериментально, что с понижением температуры понижается молекулярная теплота водорода: приблизительно при $T=40^\circ$ абс достигается значение $\frac{3}{2} R$, а дальше остается постоянной. Водород, очевидно, превращается из двухатомного в одноатомный газ; его энергия вращения исчезает с понижением температуры. Элементарную теорию этого процесса дал Эренфест².

Средняя энергия ротатора, способного существовать только лишь в квантовом состоянии (1), равна

$$\bar{W}_r = \frac{\sum_{m=0}^{\infty} W_m e^{-\frac{W_m}{kT}}}{\sum_{m=0}^{\infty} e^{-\frac{W_m}{kT}}} = -\frac{d}{d\beta} \log Z,$$

где

$$Z = \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\beta W_m}, \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

Полагая для W_m значение (1), имеем

$$Z = \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\sigma m^2},$$

где

$$\sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 A} \beta.$$

¹ A. Eucken, Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wiss. 1912, S. 141.

² P. Ehrenfest, Verhandl. d. Dtsch. Physikal. Ges., Bd 15, S. 451, 1913.

Теплота вращения рассматривается Эренфестом в предположении, что средняя энергия одной молекулы равна двойной средней энергии нашего ротатора, так как молекула имеет возможность вращаться вокруг двух взаимно перпендикулярных осей.

Итак, теплота вращения, приходящаяся на одну молекулу, будет:

$$c_r = 2N \frac{d\bar{W}_r}{dT}$$

$$= 2R\sigma^2 \frac{d^2}{d\sigma^2} \log Z.$$

Рассмотрим это выражение для случая низких и высоких температур.

Для малых T σ велико, а поэтому $e^{-\sigma}$ очень мало, что дает возможность в ряде для Z ограничиться первыми двумя членами

$$Z = 1 + e^{-\sigma}$$

$$\log Z = e^{-\sigma}.$$

Поэтому

$$c_r = 2R\sigma^2 e^{-\sigma},$$

и это выражение с уменьшением T (растущим σ) стремится к нулю.

Для больших T σ мало; тогда можно в выражении для Z записать вместо суммы интеграл

$$Z = \int_0^{\infty} e^{-\sigma m} dm = \frac{1}{\sigma} \int_0^{\infty} \frac{1}{\sigma} \sqrt{\pi} \frac{1}{\sigma} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\sigma m}{\sqrt{\pi}}\right)^2} \frac{1}{\sigma} \sqrt{\pi} dm$$

$$\log Z = -\frac{1}{2} \log \sigma + \text{const},$$

откуда

$$c_r = R.$$

Таким образом, теплота вращения обуславливает в действительности при растущей температуре рост общей молекулярной теплоты от $\frac{3}{2}R$ до $\frac{5}{2}R$.

Конечно, теория Эренфеста в состоянии дать лишь грубое приближение к действительному положению вещей, так как обе вращательные степени свободы не являются независимыми одна от другой. Более точного исследования требует волчковое движение молекул¹.

¹ См. подробное изложение F. Reiche: Ann. d. Physik, Bd. 58, S. 657, 1919.

2. Агармонический осциллятор. Рассмотрим движение линейного осциллятора со слабо выраженным агармоническим характером, т. е. систему со одной степенью свободы и функцией Гамильтона.

$$(3) \quad H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega_0^2 q^2 + a q^3 = W,$$

где a должно быть мало¹.

Ближайшей нашей задачей является отыскание связи между переменной действия J и энергией W , и притом в форме развертки по степеням a ; итак:

$$p = \sqrt{2ma} \sqrt{f(q)},$$

где

$$(4) \quad f(q) = -q^3 - \frac{m\omega_0^2}{2a} q^2 + \frac{W}{a}.$$

Поэтому мы пишем

$$f(q) = (e_1 - q)(q - e_2)(q - e_3).$$

Для малых a движение происходит между двумя нулевыми положениями, скажем e_1 и e_2 , лежащими вблизи $\pm \sqrt{\frac{2W}{m\omega_0^2}}$; третье нулевое положение e_3 лежит на большом расстоянии от 0.

Следовательно, мы можем написать

$$f(q) = -e_3(e_1 - q)(q - e_2) \left(1 - \frac{q}{e_3}\right)$$

$$(5) \quad \sqrt{f(q)} = \sqrt{-e_3} \sqrt{(e_1 - q)(q - e_2)} \left(1 - \frac{q}{2e_3} - \frac{q^2}{8e_3^2} + \dots\right)$$

и получаем следующую развертку для J :

$$J = \oint p dq = \sqrt{-2mae_3} \left(J_0 - \frac{1}{2e_3} J_1 - \frac{1}{8e_3^2} J_2 + \dots \right),$$

где

$$J_0 = \oint \sqrt{(e_1 - q)(q - e_2)} dq$$

$$J_1 = \oint q \sqrt{(e_1 - q)(q - e_2)} dq$$

$$J_2 = \oint q^2 \sqrt{(e_1 - q)(q - e_2)} dq.$$

¹ Эту проблему изучал впервые Богуславский с помощью квантовой теории сущности пирозлектричества. Фазовый интеграл, по сути, есть период эллиптической функции, принадлежащей к $f(q)$, и может быть представлен с помощью гипергеометрических функций. Для физического применения Богуславский ограничился малыми a и в итоге приходил к такой же формуле.

Преобразуем интегралы посредством подстановки (срав. прилож. II)

$$(6) \quad \frac{2q - (e_1 + e_2)}{e_1 - e_2} = \sin \psi.$$

Если q проходит значения между пределами вибраций e_1 и e_2 , то ψ проходит от $\frac{\pi}{2}$ до $\frac{\pi}{2} + 2\pi$, и так находим

$$J_0 = \left(\frac{e_1 - e_2}{2} \right)^2 \int_0^{2\pi} \cos^2 \psi d\psi$$

$$J_1 = \left(\frac{e_1 - e_2}{2} \right)^2 \left[\frac{e_1 + e_2}{2} \int_0^{2\pi} \cos^2 \psi d\psi + \frac{e_1 - e_2}{2} \int_0^{2\pi} \sin \psi \cos^2 \psi d\psi \right]$$

$$J_2 = \left(\frac{e_1 - e_2}{2} \right)^2 \left[\left(\frac{e_1 + e_2}{2} \right)^2 \int_0^{2\pi} \cos^2 \psi d\psi + \frac{e_1^2 - e_2^2}{2} \int_0^{2\pi} \sin \psi \cos^2 \psi d\psi + \left(\frac{e_1 - e_2}{2} \right)^2 \int_0^{2\pi} \sin^2 \psi \cos^2 \psi d\psi \right]$$

и

$$J_0 = \frac{\pi}{4} (e_1 - e_2)^2$$

$$J_1 = \frac{e_1 + e_2}{2} J_0$$

$$J_2 = \frac{1}{16} \left[5(e_1 + e_2)^2 - 4e_1 e_2 \right] J_0.$$

Нулевые положения e_1 и e_2 получим тогда, когда запишем q , как степенной ряд по a , исследуя при этом, для каких значений коэффициентов полином $f(q)$ исчезает. Так мы находим:

$$(7) \quad \begin{aligned} e_1 &= q_0 + a q_1 + a^2 q_2, \\ e_2 &= -q_0 + a q_1 - a^2 q_2, \end{aligned}$$

где

$$q_0 = \sqrt{\frac{2W}{m\omega_0^2}}, \quad q_1 = -\frac{q_0^3}{m\omega_0^3}, \quad q_2 = \frac{5}{2} \frac{q_0^5}{m^2\omega_0^4}.$$

Третье нулевое положение получим, если мы найдем, для каких значений коэффициентов

$$q = \frac{1}{a} (\alpha + \beta a + \gamma a^2 + \dots)$$

исчезает функция $f(q)$; так мы находим

$$(8) \quad e_3 = \frac{1}{a} \left(a + \frac{W}{a^2} a^2 + \dots \right), \quad a = -\frac{m \omega_0^2}{2}.$$

Вводя эти выражения в уравнения для J_0 , J_1 и J_2 , получаем после вычислений

$$J = 2\pi \frac{W}{\omega_0} \left(1 + \frac{15}{4} a^2 \frac{W}{m^3 \omega_0^6} + \dots \right).$$

Полагая в первом приближении

$$W = \frac{\omega_0}{2\pi} J = \nu_0 J$$

и подставляя в скобки для W , наконец, имеем

$$(9) \quad W = \nu_0 J - \frac{15a^2}{4(2\pi\nu_0)^6 m^3} (\nu_0 J)^2.$$

Здесь мы видим, что частотой выступает не ν_0 , но в нашем приближении

$$\nu = \nu_0 - \frac{15}{2(2\pi)^6 \nu_0^4 m^3} a^2 J.$$

Для изучения атомной системы, приближающейся к гармоническому осциллятору, важно установить, какие допускаются переходы по принципу соответственности между энергетическими уровнями, приведенными в (9).

Чтобы выяснить это, выразим q , как функцию угловой переменной, для которой

$$\omega = \frac{\partial S}{\partial J} = \int \frac{\partial p}{\partial J} dq = \sqrt{\frac{m}{2a}} \frac{dW}{dJ} \int \frac{dq}{\sqrt{f(q)}}$$

и, принимая во внимание развертку (5)

$$\omega = \sqrt{\frac{m}{-2ae_3}} \frac{dW}{dJ} \int \frac{dq}{\sqrt{(e_1 - q)(q - e_2)}} \left(1 + \frac{q}{2e_3} \right),$$

$$\omega = \sqrt{\frac{m}{-2ae_3}} \frac{dW}{dJ} \left(K_0 + \frac{1}{2e_3} K_1 \right).$$

Интегралы

$$K_0 = \int \frac{dq}{\sqrt{(e_1 - q)(q - e_2)}}; \quad K_1 = \int \frac{q dq}{\sqrt{(e_1 - q)(q - e_2)}}$$

вычислим опять, применяя подстановку (6), и получим

$$K_0 = \psi, \quad K_1 = \frac{e_1 + e_2}{2} \psi - \frac{e_1 - e_2}{2} \cos \psi.$$

Если подставить теперь найденные значения (7) и (8) для e_1, e_2, e_3 , то получим

$$\omega = \frac{1}{\omega_0} \frac{dW}{dJ} \left[\phi + \frac{a}{m\dot{\omega}_0^2} \sqrt{\frac{2W}{m\omega_0^2}} \cos \dots \phi + \right].$$

Пренебрегая членами, содержащими a^2 , можно положить

$$\frac{dW}{dJ} = \nu_0$$

и получим

$$(10) \quad \omega = \frac{1}{2\pi} \left[\phi + a \sqrt{\frac{2\nu_0 J}{(2\pi\nu_0)^6 m^3}} \cos \phi \right].$$

Из (6) для q следует

$$q = a q_1 + q_0 \sin \phi,$$

где $\sin \phi$ вычисляется из (10).

Пренебрегая a^2 , имеем

$$q = q_0 \sin 2\pi \omega - a \frac{q_0^2}{2m\omega_0^2} (3 + \cos 4\pi \omega)$$

и окончательно

$$(11) \quad q = \sqrt{\frac{J}{2\pi^2 \nu_0 m}} \sin 2\pi \omega - a \frac{\nu_0 J}{(2\pi\nu_0)^4 m^2} (3 + \cos 4\pi \omega).$$

Уже при гармоническом осцилляторе ($a=0$) отклонение координаты q от ее значения достигает порядка a в то время, как отклонение энергии имеет порядок a^2 .

Среднее значение координаты в нашем приближении не равно нулю; оно составляет

$$(12) \quad \bar{q} = -3a \frac{\nu_0 J}{(2\pi\nu_0)^4 m^2} = -3a \frac{W}{(2\pi\nu_0)^4 m^2}.$$

Таким образом, при агармоническом осцилляторе координата колеблется возле среднего значения, отличающегося от равновесия. Колебания получаются не гармонические (с амплитудой a), более того: наступают оберколебания.

На основании принципа соответственности в наших атомных системах возможны такие квантовые переходы, при которых квантовое число изменяется *более, чем* на единицу. Вероятность изменения квантового числа на 2 получается порядка a^2 (квадрат амплитуды соответствующего колебания). Тот факт, что среднее значение длины осциллятора не исчезает, а растет пропорционально энергии, Богуславский¹ использовал для объяснения явления *пирозлектричества*. Он мыслил себе (заряженные)

¹ S. Boguslawski, Physikal. Ztschr., Bd. 15, S. 283, 569, 805, 1914.

атомы некоторого центричного кристалла связанными гармонически в положении равновесия; тогда, с повышением температуры (т. е. энергии), возникает электрический момент.

Сперва Богуславский придавал средней энергии классическое значение kT , но немного позже он принял во внимание квантовую теорию, используя планковскую формулу резонатора ((5) § 1) для средней энергии.

Дальнейшее применение теории агармонического осциллятора находит место при объяснении возрастания удельной теплоемкости твердых тел при очень высоких температурах и при объяснении полосатых спектров ¹ (см. § 20).

§ 13. Многопериодические функции

Прежде чем рассматривать системы со многим числом степеней свободы, введем понятие многопериодических функций и исследуем некоторые их свойства.

Определение 1. Функция $F(x_1, \dots, x_f, y_1, \dots)$ имеет относительно x_1, \dots, x_f период $\vec{\omega}$ с компонентами

$$\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2, \dots, \vec{\omega}_f$$

при условии, если существует тождество

$$(1) \quad F(x_1 + \vec{\omega}_1, x_2 + \vec{\omega}_2, \dots, x_f + \vec{\omega}_f) = F(x_1, x_2, \dots, x_f).$$

Если x_1, \dots, x_f обозначают координаты f -измерительного пространства, то каждому периоду соответствует в этом пространстве один вектор.

Заменив в (1) (x_1, x_2, \dots, x_f) через $(x_1 \pm \vec{\omega}_1, x_2 \pm \vec{\omega}_2, \dots, x_f \pm \vec{\omega}_f)$ и повторяя эту операцию произвольное число раз, легко убедиться в справедливости следующих теорем:

Теорема 1. Функция, имеющая период $\vec{\omega}$, имеет также и период $\tau\vec{\omega}$, т. е. с компонентами $\tau\vec{\omega}_1, \tau\vec{\omega}_2, \dots, \tau\vec{\omega}_f$, где τ — произвольное целое число.

Если функция F параллельно $\vec{\omega}$ имеет еще и период $\vec{\omega}'$, то, делая замену в (1) (x_1, x_2, \dots, x_f) с помощью $(x_1 + \vec{\omega}'_1, x_2 + \vec{\omega}'_2, \dots, x_f + \vec{\omega}'_f)$, можно установить следующую теорему:

Теорема 2. Векториальная сумма $\vec{\omega} + \vec{\omega}'$ периодов $\vec{\omega}$ и $\vec{\omega}'$, т. е. вектор с компонентами

$$\vec{\omega}'_1 + \vec{\omega}_1, \vec{\omega}'_2 + \vec{\omega}_2, \dots, \vec{\omega}'_f + \vec{\omega}_f$$

точно также представляет период.

Соединяя теоремы 1 и 2, получаем теорему 3.

Теорема 3. Если функция имеет множество периодов

$$\vec{\omega}^{(1)} = (\vec{\omega}_1^{(1)}, \vec{\omega}_2^{(1)}, \dots, \vec{\omega}_f^{(1)})$$

$$\vec{\omega}^{(2)} = (\vec{\omega}_1^{(2)}, \vec{\omega}_2^{(2)}, \dots, \vec{\omega}_f^{(2)})$$

$$\dots \dots \dots$$

$$\vec{\omega}^{(g)} = (\vec{\omega}_1^{(g)}, \vec{\omega}_2^{(g)}, \dots, \vec{\omega}_f^{(g)}),$$

¹ См. М. Вогн и Е. Броду, Physikal. Zschr., Bd. 6, S. 132, 1921. Более подробно см. М. Вогн: Atomtheorie des festen Zustandes, Leipzig, 1923, S. 698.

то любые линейные комбинации, представляющие целые числа, суть также периоды:

$$(2) \quad \sum_k \tau_k \tilde{\omega}^{(k)} = \left(\sum_k \tau_k \tilde{\omega}_1^{(k)}, \sum_k \tau_k \tilde{\omega}_2^{(k)} \dots \sum_k \tau_k \tilde{\omega}_f^{(k)} \right).$$

Определение 2. Две точки $(x_1 \dots x_f)$ и $(x'_1 \dots x'_f)$ называются эквивалентными, если соединяющий их вектор имеет форму $\sum_k \tau_k \tilde{\omega}^{(k)}$.

С целью исключения несущественных особенных случаев, установим следующее требование:

Функция F не должна содержать бесконечно малый период, т. е. такой период, для которого длина изображающего вектора была бы меньше любого малого числа.

Рассмотрим теперь два периода $\tilde{\omega}$ и $\lambda \tilde{\omega}$, изображенные двумя параллельными векторами. λ должно обязательно являться рациональным числом, в противном случае можно всегда с помощью соответствующего выбора τ и τ' период $(\tau + \tau'\lambda) \tilde{\omega}$ сделать произвольно малым числом¹.

Если q самый меньший знаменатель, с помощью которого можно λ представить в форме $\frac{p}{q}$, то $\frac{1}{q} \tilde{\omega}$ точно также не что иное, как период.

С помощью известной теоремы можно всегда представить два целых числа τ и τ' таким образом, что

$$q\tau + p\tau' = 1$$

и, следовательно,

$$\tau + \tau' \frac{p}{q} = \frac{1}{q}.$$

Теперь мы видим, что каждый период, вектор которого имеет определенное направление, можно представить, как кратное целое число некоторого самого меньшего периода. Из этой теоремы можно непосредственно вывести обобщение для всех периодов функции F , расположив все периоды по значениям их векторов

$$(3) \quad |\tilde{\omega}| \leq |\tilde{\omega}'| \leq |\tilde{\omega}''| \leq \dots$$

Возьмем из этого ряда первый период и первый следующий за ним, вектор которого имеет некоторое другое направление. Тогда эти два периода, скажем $\tilde{\omega}^{(1)}$ и $\tilde{\omega}^{(2)}$, определяют параллелограммную сеть в плоскости соответствующих векторов.

Свойство ее заключается в том, что каждый вектор, соединяющий два угла этой сети, точно также представляет собой период. Этим исчерпываются все периоды, векторы которых лежат в этой плоскости.

Если, например, окажется вектор $\tilde{\omega}$, конец которого не совпадает с точкой сетки, то существует, во всяком случае, точка

¹ См. приложение 1.

сети, находящаяся от каждого конца на расстоянии, меньше чем $(\hat{\omega}^{(2)})$.

Если бы $\hat{\omega}$ представляло собой период, то вектору этого расстояния также соответствовал бы период, но он имел бы значение меньше $(\hat{\omega}^{(2)})$. Прибавим теперь к $\hat{\omega}^{(1)}$ и $\hat{\omega}^{(2)}$ ближайший период ряда (3) $\hat{\omega}^{(3)}$, вектор которого не лежит в плоскости, определяемой $\hat{\omega}^{(1)}$ и $\hat{\omega}^{(2)}$. Тогда эти три периода будут определять плоско-параллельную (трех измерений) решетку, обладающую теми свойствами, что каждому вектору, соединяющему две точки решетки, соответствует один период, и этим самым исчерпываются все периоды, лежащие в трехизмерительном пространстве, определяемом посредством

$$\hat{\omega}^{(1)}, \hat{\omega}^{(2)}, \hat{\omega}^{(3)}.$$

Продолжая таким образом процесс до тех пор, пока не исчерпаются все периоды, что имеет место при переходе к f -измерительному пространству, можно констатировать следующее:

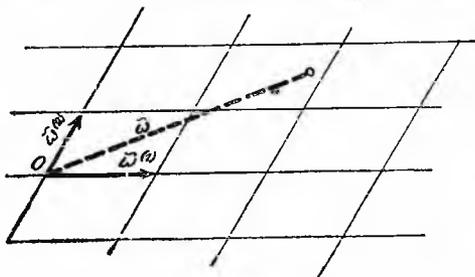


Рис. 6 .

Теорема 4. *Каждой периодической функции $F(x_1 \dots x_f, y_1)$ от $x_1 \dots x_f$ соответствует система периодов $\hat{\omega}^{(1)}, \hat{\omega}^{(2)}, \dots, \hat{\omega}^{(g)}$, обладающая тем свойством, что любой из периодов $\hat{\omega}$ функции F может быть представлен в форме*

$$\hat{\omega} = \sum_k \tau_k \hat{\omega}^{(k)}.$$

При этом число периодов g не может превышать (максимум) числа f переменных.

Определение 3. Система, имеющая упомянутое в теореме 4 свойство, называется периодической системой.

Мы изобразили все периоды F с помощью g -измерительной решетки. Само собой разумеется, при этом для нас были существенны точки решетки, но не соединяющие их вектора. Вообще говоря, систему $\hat{\omega}^{(1)}, \hat{\omega}^{(2)} \dots \hat{\omega}^{(g)}$ можно заменить другой системой с одинаковым числом g периодов, дающей равные вершины. Именно:

$$\begin{aligned} \hat{\omega}^{(1)'} &= \sum_k \tau_{1k} \hat{\omega}^{(k)} \\ \hat{\omega}^{(2)'} &= \sum_k \tau_{2k} \hat{\omega}^{(k)} \\ &\dots \dots \dots \\ \hat{\omega}^{(g)'} &= \sum_k \tau_{gk} \hat{\omega}^{(k)} \end{aligned} \quad (4)$$

при котором относительно f первых переменных сохраняется периодичность функций

$$F(\overline{w}_1, \overline{w}_2 \dots \overline{w}_f, y_1 \dots) = \overline{F}(\overline{w}_1, \overline{w}_2 \dots \overline{w}_f, y_1, \dots).$$

Если положить

$$f_k(\overline{w}_1 + 1, \overline{w}_2 \dots \overline{w}_f, y_1 \dots) = w_k',$$

то можно записать:

$$F(\overline{w}_1', \overline{w}_2' \dots \overline{w}_f'; y_1) = \overline{F}(\overline{w}_1 + 1, \overline{w}_2 \dots \overline{w}_f, y_1 \dots) = \overline{F}(\overline{w}_1, \overline{w}_2 \dots \overline{w}_f, y_1 \dots) = \\ = F(\overline{w}_1, \overline{w}_2 \dots \overline{w}_f, y_1 \dots).$$

Но это означает, что w_k' и w_k отличаются лишь на целое число

$$f_k(\overline{w}_1 + 1, \overline{w}_2 \dots \overline{w}_f, y_1 \dots) = f_k(\overline{w}_1, \overline{w}_2 \dots \overline{w}_f, y_1 \dots) + \tau_{ki}.$$

Соответственно можно заключить, что

$$f_k(\overline{w}_1 \dots \overline{w}_l + 1 \dots \overline{w}_f, y_1 \dots) = f_k(\overline{w}_1, \overline{w}_2 \dots \overline{w}_f, y_1 \dots) + \tau_{ki}.$$

А это возможно при условии, если f_k имеет форму:

$$f_k(\overline{w} \dots \overline{w}_f, y_1 \dots) = \sum \tau_{ki} \overline{w}_l + \psi_k(\overline{w}_1 \dots \overline{w}_f, y_1 \dots),$$

где ψ_k — периодическая функция относительно \overline{w} с периодом в 1.

§ 14. Разделимые многопериодические системы

Первая наша задача состоит в том, чтобы перенести отношения, найденные для периодических систем с одной степенью свободы, на системы со многими степенями свободы. Для вполне произвольных систем введение угловых и действующих переменных не имеет никакого смысла, так как они связаны со свойством периодичности.

Рассмотрим простой случай, когда функция Гамильтона для системы распадается на сумму членов, каждый из которых содержит только одну пару переменных q_k, p_k

$$H = H_1(q_1, p_1) + \dots + H_f(q_f, p_f).$$

Тогда уравнение Гамильтона-Якоби решается разделением переменных.

Положим

$$H_k \left(q_k \frac{\partial S_k}{\partial q_k} \right) = W_k,$$

где между W_k существует зависимость:

$$W_1 + \dots + W_f = W.$$

Здесь видим, что движение соответствует совершенно независимым f -системам, каждая из которых имеет одну степень свободы. Рассмотрим случай, когда изменение каждой переменной q_k происходит периодически во времени. Тогда мы можем обобщить вышеприведенный метод, а именно переменные действия определить, как

$$(1) \quad J_k = \oint p_k dq_k$$

и функцию S_k выразить через q_k и J_k

$$(2) \quad \omega_k = \frac{\partial S_k}{\partial J_k}.$$

Пример. Пространственный осциллятор. Пусть материальная точка с помощью каких-либо сил находится в устойчивом положении равновесия (например, легкий атом в некоторой молекуле, состоящей из относительно недвижущихся тяжелых атомов). Тогда потенциальная энергия малых смещений представляет положительную квадратическую форму компонент. Тогда можно всегда расположить оси координатной системы (x, y, z) по главным осям эллипсоида, соответствующего этой квадратической форме. Функция Гамильтона тогда будет

$$(3) \quad H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{m}{2} (\omega_x^2 x^2 + \omega_y^2 y^2 + \omega_z^2 z^2).$$

Поэтому движение можно рассматривать, как результат колебаний трехлинейных осцилляторов по координатным осям. Благодаря этому по (9) и (10) § 9:

$$x = \sqrt{\frac{J_x}{2\pi^2 \nu_x m}} \sin 2\pi \omega_x t \quad p_x = \sqrt{2\nu_x m J_x} \cos 2\pi \omega_x t$$

$$y = \sqrt{\frac{J_y}{2\pi^2 \nu_y m}} \sin 2\pi \omega_y t \quad p_y = \sqrt{2\nu_y m J_y} \cos 2\pi \omega_y t$$

$$z = \sqrt{\frac{J_z}{2\pi^2 \nu_z m}} \sin 2\pi \omega_z t \quad p_z = \sqrt{2\nu_z m J_z} \cos 2\pi \omega_z t$$

где

$$\omega_x = \nu_x t + \delta_{\omega x} \quad \nu_x = \frac{\omega_x}{2\pi}.$$

Энергия составляет

$$(5) \quad W = \nu_x J_x + \nu_y J_y + \nu_z J_z.$$

Движение имеет тот или другой вид в зависимости от того, существует ли между ν линейная целочисленная зависимость или нет.

$$\tau_x \nu_x + \tau_y \nu_y + \tau_z \nu_z = 0.$$

Предположим сперва, что этого случая не наблюдается. Мы докажем (см. приложение 1), что в этих случаях, вообще говоря, траектория движения заполняет всю область, имеющую столько измерений, сколько существует степеней свободы. (К каждой точке траектория может подходить произвольно близко).

Сошлемся здесь предварительно для наглядности на то, что траектория движения может подходить произвольно близко к каждой точке квадрата, параллельного координатным осям и имеющего длины сторон:

$$\sqrt{\frac{2}{\pi^2 m \nu_x}} \cdot \sqrt{J_x}; \quad \sqrt{\frac{2}{\pi^2 m \nu_y}} \cdot \sqrt{J_y}; \quad \sqrt{\frac{2}{\pi^2 m \nu_z}} \cdot \sqrt{J_z}$$

(пространственные фигуры Лиссажу).

Чтобы объяснить особенности, встречающиеся при условии наличия *соизмеримости* среди ν , рассмотрим простой случай, когда $\nu_x = \nu_y$. Он наступит, если потенциальная энергия имеет соответствующий эллипсоид вращения, симметричный относительно оси z . Тогда траектория проходит по эллиптическому цилиндру, охватывающему ось z . Теперь определенному движению не соответствуют

определенные значения J_x и J_y , так как мы можем произвольным образом вращать координатную систему вокруг оси z , причем изменяются длины перпендикулярных оси z сторон квадрата, касающегося траекторий. Напротив, J_z остается определенным однозначно, как высота эллиптического цилиндра, на котором проходит траектория (если при этом не встретятся новые соизмеримости).

Так как энергия W равна

$$(6) \quad W = \nu (J_x + J_y) + \nu_z J_z \quad (\nu_x = \nu_y = \nu),$$

то благодаря движению можно определить лишь сумму $J_x + J_y$.

Если все три частоты равны между собой, то движение происходит по эллипсу, и все три J определены не однозначно, так как координатная система может произвольно вращаться. Энергия равна

$$(7) \quad W = \nu (J_x + J_y + J_z),$$

вследствие чего сумма J при таком вращении не изменяется.

Перейдем теперь к вопросу о квантовых условиях такой системы со многими степенями свободы. Первым делом полагаем

$$(8) \quad J_k = n_k \hbar.$$

В случае осциллятора с двумя равными частотами $\nu_x = \nu_y$ условия

$$J_x = n_x \hbar; \quad J_y = n_y \hbar,$$

очевидно, не имеют никакого смысла. А именно, если мы имеем движение, для которого при некотором расположении x и y осей J_x и J_y — целые кратные числа \hbar , то мы можем координатную систему всегда повернуть так, что это свойство нарушится, но сумма $J_x + J_y$ останется целым числом. Таким образом имело бы смысл положить

$$(9) \quad J_x + J_y = n \hbar.$$

Так как в выражении энергии J_x и J_y встречаются лишь в этой комбинации, то это квантовое условие не приводит к однозначному определению траектории движения, что имеет место в отношении энергии.

Для J_z квантовое условие

$$(10) \quad J_z = n_z \hbar$$

бессмысленно. Итак, пример говорит о том, что необходимо наличие стольких квантовых условий, сколько существует различных друг от друга периодов. Если все три частоты сливаются, то остается лишь одно условие

$$(11) \quad J_x + J_y + J_z = n \hbar.$$

При этом условии энергия вновь определяется однозначно.

Исследуем по возможности точно изменение условий переменных $\nu_x = \nu_y$ при вращении координатной системы.

К прямоугольным координатам x и y могут принадлежать также и переменные действия J_x, J_y , а к координатам

$$\bar{x} = x \cos \alpha - y \sin \alpha$$

$$\bar{y} = x \sin \alpha + y \cos \alpha$$

переменные действия.

Выразим в уравнениях

$$\sqrt{J_x} = \frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{m}{2} \omega^2 \bar{x}^2$$

$$\sqrt{J_y} = \frac{1}{2m} p_y^2 + \frac{m}{2} \omega^2 \bar{y}^2$$

координаты и импульсы с черточками через координаты и импульсы без черточек (импульсы преобразовываются так же, как и координаты); тогда будем иметь:

$$\begin{aligned} \sqrt{J_x} &= \left(\frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{m}{2} \omega^2 x^2 \right) \cos^2 \alpha + \left(\frac{1}{2m} p_y^2 + \frac{m}{2} \omega^2 y^2 \right) \sin^2 \alpha - \\ &\quad - \left(\frac{1}{m} p_x p_y + m \omega^2 x y \right) \sin \alpha \cos \alpha \\ \sqrt{J_y} &= \left(\frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{m}{2} \omega^2 x^2 \right) \sin^2 \alpha + \left(\frac{1}{2m} p_y^2 + \frac{m}{2} \omega^2 y^2 \right) \cos^2 \alpha + \\ &\quad + \left(\frac{1}{m} p_x p_y + m \omega^2 x y \right) \sin \alpha \cos \alpha, \end{aligned}$$

Коэффициенты при $\cos^2 \alpha$ и $\sin^2 \alpha$ — величины $\sqrt{J_x}$ и $\sqrt{J_y}$. Коэффициенты при $\sin \alpha \cos \alpha$ определяются из уравнений преобразований (4) и мы получим

$$\begin{aligned} \sqrt{J_x} &= J_x \cos^2 \alpha + J_y \sin^2 \alpha - 2 \sqrt{J_x J_y} \cos(\omega_x - \omega_y) \sin \alpha \cos \alpha \\ \sqrt{J_y} &= J_x \sin^2 \alpha + J_y \cos^2 \alpha + 2 \sqrt{J_x J_y} \cos(\omega_x - \omega_y) \sin \alpha \cos \alpha. \end{aligned}$$

где в нашем случае $\omega_x - \omega_y$ представляет постоянную; постоянные J_x и J_y должны перейти в постоянные J_x , J_y .

Преобразование, сводящее угловые переменные и переменные действия одной прямоугольной координатной системы к таковым другой системы, не представляют возможности преобразования угловых координат и координат действия между собой. Более того, появляется *постоянная* разница угловых переменных в уравнении преобразования для J .

Такой способ преобразований мы еще встретим в другом месте и ниже, в более общем виде, в случае вырождения.

Может оказаться, что функция Гамильтона не распадается аддитивно на члены, каждый из которых зависит от пары переменных $q_k p_k$, но уравнение Гамильтона-Якоби можно при этом решить с помощью *разделения переменных*, т. е. с помощью формулы

$$S = S_1(q_1) + S_2(q_2) + \dots + S_f(q_f).$$

Тогда

$$p_k = \frac{\partial S_k}{\partial q_k} \text{ функция только одного } q_k.$$

Предположим теперь, что каждая из координат q_k ведет себя так, как это мы имели ввиду выше (§ 9), рассматривая системы с одной степенью свободы, т. е. q_k периодически во времени колеблется между двумя пределами либрации или соответствующая p_k есть периодическая функция q_k (случай либрации и вращения). Так как интегралы, взятые по всему периоду

$$(12) \quad J_k = \oint p_k dq_k$$

являются постоянными, мы можем ввести J_k , вместо $\alpha_1 \alpha_2 \dots$ как постоянные импульсы.

Тогда функция H зависит лишь от J_k ; S можно записать, как функцию q_k и J_k . Теперь вместо q_k вводятся по отношению J_k сопряженные величины w_k , связанные с q_k следующим уравнением:

$$(13) \quad w_k = \frac{\partial S}{\partial J_k} = \sum_l \frac{\partial S_l}{\partial J_k}.$$

Теперь мы утверждаем, что таким образом введенные переменные w_k, J_k обладают теми самыми свойствами, что и w и J в случае одной степени свободы, а именно что q_k многопериодические функции w_k с простой системой периодов

$$\begin{array}{c} (1,0,0,\dots,0) \\ (0,1,0,\dots,0) \\ (0,0,1,\dots,0) \\ \dots\dots\dots \\ \hline (0,0,0,\dots,1). \end{array}$$

Найдем изменение w_k за время полного цикла изменения координаты q_h , при условии постоянства всех остальных координат:

$$\Delta_h w_k = \oint \frac{\partial w_k}{\partial q_h} dq_h.$$

Произведя дифференцирование в частных производных уравнениях (13)

$$\frac{\partial w_k}{\partial q_h} = \sum_l \frac{\partial S_l}{\partial J_k \partial q_h} = \frac{\partial}{\partial J_k} \sum_l \frac{\partial S_l}{\partial q_h} = \frac{\partial}{\partial J_k} \frac{\partial S_h}{\partial q_h}$$

и, интегрируя, имеем

$$\Delta_h w_k = \frac{\partial}{\partial J_k} \oint \frac{\partial S_h}{\partial q_h} dq_h = \frac{\partial J_h}{\partial J_k} = \begin{cases} 1 & (h=k) \\ 0 & (h \neq k) \end{cases}$$

Принимая во внимание функции $q_i(w_1, \dots, w_f)$, увеличивая w_k на 1 и оставляя при этом другие w неизменными, мы заставляем q_k пробегать один период, но другие q_i , хотя могут и не зависеть от w_k , но возвращаются в исходную точку, не проходя периода (например, если бы q_l проходили один период, то w_l увеличились бы на 1). Из этого исходит наше утверждение.

При этом может случиться, что определенное q зависит не только от w_k , следовательно, она не вполне f -кратно периодическая; тогда система всех q , конечно, будет все же зависеть от всех w_k .

Например, в нашем рассмотрении пространственного осциллятора каждая из координат зависит лишь от одного w .

При любых обстоятельствах q_k можно представить в виде ряда Фурье

$$(14) \quad q_k = \sum_{\tau} C_{\tau}^{(k)} \cdot e^{2\pi i(\tau w)}$$

Из канонических уравнений получаем ω , как функцию времени

$$(15) \quad \omega_k = \nu_k t + \delta_k, \quad \nu_k = \frac{\partial H}{\partial J_k}.$$

В общем случае записанная, как функция времени t

$$q_k = \sum C_{\tau}^{(k)} \cdot e^{2\pi i[(\tau\nu)t + (\tau\delta)]}$$

$$(\tau\nu) = \tau_1\nu_1 + \tau_2\nu_2 + \dots + \tau_f\nu_f$$

$$(\tau\delta) = \tau_1\delta_1 + \tau_2\delta_2 + \dots + \tau_f\delta_f$$

не будет периодической; это будет иметь место только тогда, если между ν существует $f-1$ рациональных соотношений (напр., когда все ν равны друг другу). Именно периодичность движения обозначает, что отдельные периоды $\frac{1}{\nu_k}$ имеют общее

кратное число (скажем $\frac{1}{\nu}$), т. е., что существует соотношение

$$\frac{\nu_1}{\tau_1'} = \frac{\nu_2}{\tau_2'} = \dots = \frac{\nu_f}{\tau_f'} = \nu,$$

но это и есть $(f-1)$ рациональные соотношения между ν .

Наоборот, из $(f-1)$ независимых линейных однородных уравнений с целыми коэффициентами

$$\tau_{11}\nu_1 + \tau_{12}\nu_2 + \dots + \tau_{1f}\nu_f = 0$$

$$\tau_{21}\nu_1 + \tau_{22}\nu_2 + \dots + \tau_{2f}\nu_f = 0$$

$$\dots$$

$$\tau_{f-1,1}\nu_1 + \tau_{f-1,2}\nu_2 + \dots + \tau_{f-1,f}\nu_f = 0$$

можно определить ν_k с точностью произвольного множителя ν

$$\nu_k = \nu\tau'_{k\alpha}$$

где $\tau'_{k\alpha}$ можно выбрать целым числом.

В этом случае ряд Фурье для q_k получает вид

$$q_k = \sum_{\tau} C_{\tau_1 \dots \tau_f}^{(k)} e^{2\pi i [(\tau_1\tau'_{1\alpha} + \tau_2\tau'_{2\alpha} + \dots + \tau_f\tau'_{f\alpha})\nu t + (\tau\delta)]}$$

И здесь также ясно видна их периодичность.

В случае непериодичности, движение аналогично движению носящему при двух измерениях название движения Лиссажу, замыкающегося лишь при условии существования некоторого рационального соотношения между ν ; это значит, что траектория движения в ω -пространстве подходит произвольно близко к любой точке единичного куба (что доказывается в приложении 1), и если по этой причине она ограничена этим кубом,

то каждая точка траектории заменяется эквивалентной точкой единичного куба. Переход от ω -пространства к q -пространству означает непрерывное отображение; при этом путь движения q -пространства проходит произвольно близко возле каждой точки f -измерительной области.

Астрономы называют такие движения *условно периодическими*.

Из того факта, что функция S после каждого раза возрастает, если координата q_k пробегает период, а другие q остаются неизменными, можно заключить, что функция

$$(16) \quad S^* = S - \sum_k w_k J_k$$

представляет многопериодическую функцию ω с простым периодом 1.

В самом деле, если w_k изменяется на 1, а другие w остаются неизменными, то q_k пробегает период, и другие q возвращаются к исходному своему значению, не пробежав периода, т. е. S увеличивается на J_k , и S^* остается неизменной.

S^* можно рассматривать вместо S , как производную функцию канонических преобразований, сводящих q_k и p_k к w_k и J_k .

Так, например, уравнение

$$\sum p_k \dot{q}_k = -\sum w_k \dot{J}_k + \frac{\partial S}{\partial t}$$

равнозначно уравнению

$$\sum p_k \dot{q}_k = \sum J_k \dot{w}_k + \frac{\partial S^*}{\partial t}$$

и это дает преобразование

$$(17) \quad \begin{aligned} J_k &= -\frac{\partial}{\partial w_k} S^*(q, w) \\ p_k &= -\frac{\partial}{\partial q_k} S^*(q, w). \end{aligned}$$

Исходя из этого, можно вывести простое выражение для среднего значения кинетической энергии в случае неотносительной механики, а именно:

$$\begin{aligned} 2\bar{T} &= \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} \sum p_k \dot{q}_k dt = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} \sum p_k dq_k = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_2}^{t_1} \sum J_k d\omega_k + \\ &+ \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} dS^* \end{aligned}$$

Выбирая отрезок времени (t_1, t_0) достаточно продолжительным, получим

$$\overline{2T} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} \sum J_k \nu_k dt$$

$$(18) \quad 2T = \sum J_k \nu_k.$$

Введенные здесь интегралы J_k (12), казалось бы, представляют возможность формулирования квантовых условий в форме $J_k = n_k h$.

Но по самому определению они связаны с координатной системой (q, p) ; поэтому необходимо сначала исследовать условия, при которых эта координатная система определяется однозначно. Итак, исследуем, существуют ли преобразования точек (т. е. преобразования между координатами), сводящие разделимые переменные в разделимые.

Предположим, что существует координатная система, в которой уравнение Гамильтона-Якоби рассматриваемого движения разделяется.

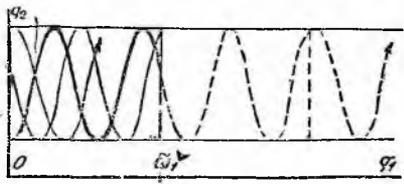


Рис. 7.

Далее предположим, что между периодами движения нет никакой, скажем, тождественной соизмеримости, не зависящей от начальных условий. Тогда мы можем начальные условия выбрать так,

что путь не будет замыкаться. Если переменная q_k испытывает либрацию, то движение происходит между двумя определенными $(f-1)$ измерительными плоскостями $q_k = \text{const}$, прикасаясь к ним попеременно.

Но если q_k осуществляет вращение, то ее изменение ограничивается областью от 0 до $\bar{\omega}_k$, где $\bar{\omega}_k$ — соответствующий период; при этом откладываем части траектории отрезков

$$(\tau \bar{\omega}_k, (\tau+1) \bar{\omega}_k)$$

с помощью отрезка $(0, \bar{\omega}_k)$,

Тогда вся траектория будет проходить внутри квадрата f измерений, ориентированного по координатным осям.

$(f-1)$ измерений плоскости, ограничивающие квадрат, имеют независимое от координатной системы значение. Изменяя с помощью начальных условий размеры квадрата, можно сместить инвариантные плоскости.

Из этого мы можем сделать заключение, что направления координат имеют инвариантное значение, и только может изменяться шкала каждой отдельной из переменных.

В случае тождественности соизмерений все координатные системы, в которых возможно разделение переменных, связаны преобразованием следующего вида

$$\bar{q}_k = f_k(q_k).$$

Соответствующие импульсы преобразовываются с помощью уравнения (10) § 7.

$$p_k = \bar{p}_k \frac{df_k}{dq_k} + g_k(q_1, \dots, q_l).$$

Таким образом

$$\oint p_k dq_k = \oint \bar{p}_k \frac{df_k}{dq_k} dq_k + \oint g_k dq_k.$$

Второй интеграл с правой стороны исчезает (замкнутость пути интегрирования, а первый интеграл равен

$$\oint \bar{p}_k d\bar{q}_k.$$

Итак, интегралы J_k действительно определены однозначно.

В случае пространственного осциллятора, траектория движения, вообще говоря, действительно заполняет квадрат. Таким образом в случае отсутствия тождественных соизмеримостей, прямоугольные координаты или их функции представляют отдельные разделимые переменные, и интегралы J_x, J_y, J_z имеют инвариантное значение.

При наличии существования тождественных соизмерений, кривая движения в q -пространстве не заполняет полностью квадрат, и координатные направления не должны обязательно иметь инвариантное значение.

Тогда J_k могут быть и неоднозначны.

Так мы можем в случае пространственного осциллятора, при условии, что $v_x = v_y$, координатную систему произвольно вращать вокруг z , не нарушая этим разделяемости координат, при этом в различных координатных системах мы получаем различные J_x и J_y .

Далее, прямоугольные координаты не являются единственными, для которых при $v_x = v_y$ в случае осциллятора возможно разделение переменных.

Для того, чтобы показать это и одновременно дать пример для решения уравнения Гамильтона-Якоби способом разделения для случая, когда оно не распадается аддитивно, — применим для пространственного осциллятора, при наличии $v_x = v_y = v_z$, цилиндрические координаты. Каноническое преобразование (12) § 7:

$$\begin{aligned} x &= r \cos \varphi & p_r &= p_x \cos \varphi + p_y \sin \varphi \\ y &= r \sin \varphi & p_\varphi &= -p_x r \sin \varphi + p_y r \cos \varphi \\ z &= z & p_z &= p_z \end{aligned}$$

приводит функцию Гамильтона к виду

$$H = \frac{1}{2m} \left(p_r^2 + p_z^2 + \frac{1}{r^2} p_\varphi^2 \right) + \frac{m}{2} (\omega^2 r^2 + \omega_z^2 z^2).$$

Попытаемся уравнение Гамильтона-Якоби

$$\left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)^2 + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial S}{\partial \varphi}\right)^2 + m^2 (\omega^2 r^2 + \omega_z^2 z^2) = 2mW$$

решить с помощью формулы

$$S = S_r(r) + S_\varphi(\varphi) + S_z(z),$$

так как φ представляет циклическую координату, то

$$S_\varphi = \alpha_\varphi \varphi.$$

Соберем теперь все члены, зависящие от z , и положим их равными постоянной $m^2 \omega_z^2 \alpha_z^2$:

$$\left(\frac{dS_z}{dz}\right)^2 + m^2 \omega_z^2 z^2 = m^2 \omega_z^2 \alpha_z^2$$

Тогда для всех зависящих от r членов остается:

$$\left(\frac{dS_r}{dr}\right)^2 + \frac{\alpha_\varphi^2}{r^2} + m^2 \omega^2 r^2 = 2mW - m^2 \omega_z^2 \alpha_z^2.$$

Образуем три интеграла действия, при этом два из них можно вычислить сразу и при этом J_z введением дополнительной переменной $\psi = \arcsin \frac{z}{\alpha_z}$, подобно тому как то было в § 9. Мы получаем:

$$J_r = m \omega \oint \sqrt{-r^4 + \frac{2W - m\omega_z^2 \alpha_z^2}{m\omega^2} r^2 - \frac{\alpha_\varphi^2}{m^2 \omega^2}} \cdot \frac{dr}{r}$$

$$(19) \quad J_\varphi = 2\pi \alpha_\varphi; \quad J_z = m \omega_z \oint \sqrt{\alpha_z^2 - z^2} dz = \pi m \omega_z \alpha_z^2.$$

Первый интеграл с помощью подстановки $r^2 = x$ примет форму:

$$J_r = \frac{m\omega}{2} \oint \sqrt{-a + 2bx - x^2} \frac{dx}{x},$$

где

$$a = \frac{\alpha_\varphi^2}{m^2 \omega^2}; \quad b = \frac{W - \frac{1}{2} m \omega_z^2 \alpha_z^2}{m \omega^2}.$$

Этот интеграл можно вычислить методом, приведенным в приложении. Итак получаем (сравни 5) в приложении II:

$$J_r = \frac{m\omega}{2} \cdot 2\pi (b - \sqrt{a}) = \pi \left(\frac{\omega}{\omega} - \alpha_\varphi - \frac{m\omega_z^2 \alpha_z^2}{2\omega} \right).$$

Выражая здесь α_φ и α_z через J_φ и J_z , получаем для энергии

$$(20) \quad W = \nu (2J_r + J_\varphi) + \nu_z J_z; \quad \nu = \frac{\omega}{2\pi}, \quad \nu_z = \frac{\omega_z}{2\pi}.$$

Из уравнений (19) видно, что J_r и J_φ имеют совершенно другое значение, чем величины J_x и J_y в случае разделения в прямоугольных координатах; например, если J_φ представляет двухкратный импульс вращения вокруг оси z ,

то J_z будет иметь прежнее значение; далее, множитель при ν , именно $2J_r + J_\varphi$, обозначает то же самое, что и раньше $J_x + J_y$ (он составляет ν -тую часть энергии осциллятора, где в обоих случаях одного и того же значения величина J_z равна 0).

Таким образом, здесь имели бы смысл квантовые условия

$$2J_r + J_\varphi = n\hbar$$

$$J_z = n_z \hbar.$$

Напротив, определение J_r и J_φ в отдельности, с помощью таких условий, приводит к совершенно другим квантовым путям, чем соответственное определение J_x и J_y в случае определенной прямоугольной координатной системы.

Рассмотрим теперь более подробно связь между $\omega_x, \omega_y, J_x, J_y$ и $\omega_r, \omega_\varphi, J_r, J_\varphi$ во-первых

$$J_\varphi = 2\pi p_\varphi,$$

где $p_\varphi = m(\dot{x}y - y\dot{x})$ — компоненты импульса вращения вокруг оси z .

Выражая здесь по (9) § 9 x и y через угловые переменные и переменные действия, имеем:

$$(21) \quad J_\varphi = \frac{2}{\nu} \sqrt{J_x J_y} \sin 2\pi(\omega_x - \omega_y).$$

Здесь $\omega_x - \omega_y = \delta_x - \delta_y$ — константа. Напротив

$$\frac{\omega_x + \omega_y}{2} = \nu t + \frac{\delta_x + \delta_y}{2}$$

равно переменным $\omega_\varphi = \frac{\varphi}{2\pi}$, сопряженным относительно J_φ .

Выражение для J_r мы получаем из уравнения

$$2J_r + J_\varphi = J_x + J_y,$$

а именно

$$J_r = \frac{1}{2}(J_x + J_y) - \frac{1}{\nu} \sqrt{J_x J_y} \sin 2\pi(\omega_x - \omega_y).$$

Наконец, уравнение для ω_r можно получить из уравнений движений, если предварительно подставить вместо J_r и J_φ найденные для них выражения. Тоже самое и здесь: преобразование, связывающее систему переменных $\omega_r, \omega_\varphi, J_r, J_\varphi$ с системой $\omega_x, \omega_y, J_x, J_y$, не устанавливает никакой зависимости между ω и J ; напротив того, в отношении, связывающее J_φ, J_r и J_x, J_y , входит постоянная разница $\omega_x - \omega$.

Мы ниже увидим, что такое свойство имеет любая вырожденная система.

§ 15. Общие многопериодические системы. Однозначность переменных действия

До сих пор мы подчиняли квантовой теории лишь такие системы, движение которых можно было определить простым разделом переменных.

Теперь исследуем вопрос о том, когда можно вводить угловые переменные и переменные действия, допускающие применение квантовой теории.

Для этого необходимо J определить соответствующим постулатом таким образом, чтобы были возможны только линейные

целочисленные преобразования, содержащие детерминант ± 1 , так как лишь в этом случае имеют смысл квантовые условия

$$(1) \quad J_k = n_k h.$$

Обобщая наши рассуждения, обратим внимание на механические системы¹, при которых функция Гамильтона $H(q_1, p_1, \dots)$ не содержит явно времени. Предположим, что с помощью канонического преобразования, при наличии производящей функции $S(q_1, J_1, \dots, q_f, J_f)$, можно из q_k и p_k получить

$$(2) \quad p_k = \frac{\partial S}{\partial q_k}, \quad \omega_k = \frac{\partial S}{\partial J_k}.$$

новые переменные таким образом, чтобы выполнялись следующие условия:

(А) Положение системы должно периодически зависеть от ω_k , обладающих простым периодом 1. q_k , однозначно определяемые положением, должны быть периодическими функциями ω_k с простым периодом 1. Если q_k определена положением, только с точностью до кратного числа постоянных (напр., 2π), то в этом случае должен быть периодическим модуль этих постоянных.

При таком условии существуют функции (напр. q_k), являющиеся в собственном смысле слова (§ 13) периодическими по отношению к ω_k .

(В) Функция Гамильтона переходит в функцию W , зависящую только от J_k . Из этого следует, что ω_k — линейные функции времени и J_k — постоянные функции. Функции $q_k(\omega_1, \dots, \omega_f)$ имеют кубическую периодическую решетку в ω -пространстве с длиной сторон ячеек 1.

Легко показать, что условиями (А) и (В) величины J_k еще не определяются однозначно (вплоть до целого численного преобразования с детерминантом ± 1), а именно: простое каноническое преобразование, позволяющее сохранить условия (А) и (В), будет

$$(3) \quad \begin{aligned} \bar{\omega}_k &= \omega_k + f_k(J_1, \dots, J_f) \\ \bar{J}_k &= J_k \pm c_k, \end{aligned}$$

где c_k — константы. Произвольность в определении постоянных c_k нарушает возможность применения квантовых условий (1). Если, например, J_k определить, как некоторое целое число, кратное h , то J_k , вообще говоря, такими не будут; поэтому мы должны исключить эту произвольность. Сделаем такое исключение, приписывая ω и J и свойства, найденные нами выше в случае разделяющихся систем.

(С) Функция

$$(4) \quad S^* = S - \sum_k \omega_k J_k$$

¹ Приведенные здесь условия взяты из работ J. M. Burgers: Het Atoommodel van Rutherford - Bohr (Diss. Leyden) Haarlem 1918, § 10.

представляющая производящую функцию наших преобразований
 $(q_k p_k \rightarrow w_k J_k)$

$$p_k = \frac{\partial}{\partial q_k} S^*(q_1, w_1, \dots)$$

$$(5) \quad J_k = -\frac{\partial}{\partial w_k} S^*(q_1, w_1, \dots)$$

должна быть периодической функцией w_k с периодом 1.

При этом не имеет значения, будем ли мы рассматривать S^* как функцию q_k и w_k или как функцию J_k и w_k , так как q_k также периодическая относительно w_k .

Если в (С) предъявлять требования, чтобы простой период был равен 1, то (А) оказывается излишним. Вычисляя, например, из второй системы уравнений q_k , как функции w_k и J_k , мы видим, что они будут периодическими относительно w_k с простым периодом 1. То же самое имеет место и для p_k , что легко видеть из первой системы уравнений. Докажем теперь, что наличие условий (А), (В) и (С) достаточно для применения (в полном смысле слова) квантовых условий типа (1).

Найдем предварительно самое общее каноническое преобразование

$$w_k J_k \rightarrow \bar{w}_k \bar{J}_k,$$

не изменяющее условий (А), (В) и (С).

Определим первый ряд преобразовывающих уравнений для \bar{w}_k . Принимая во внимание (А), мы видим, что преобразование системы точек решетки, которым соответствуют простые периоды, приводится к такой же самой системе. Тогда по (7) § 13 w_k должны преобразовываться следующим образом:

$$(6) \quad w_k = \tau_{k1} \bar{w}_1 + \dots + \tau_{kf} \bar{w}_f + \psi_k (\bar{w}_1, J_1, \bar{w}_2, J_2, \dots).$$

При этом система целых чисел τ_{kl} имеет детерминант ± 1 . ψ — являются периодическими относительно w_k с периодом 1. Если их записать, как функцию \bar{w}_k , то они будут также периодическими относительно w_k .

Таким образом, их можно представить в форме:

$$\psi = \sum_{\sigma} C_{\sigma} e^{2\pi i (\sigma_1 w_1 + \dots + \sigma_f w_f)}.$$

Условие (В) дает новое ограничение. Как w_k , так и \bar{w}_k , как функции времени, должны быть линейными, а поэтому и ψ_k также представляют линейные функции времени и, благодаря периодичности, должны следовательно быть постоянными. В ряде Фурье это обозначает, что в показателях встречаются только такие комбинации w_k , для которых независимо от времени t

$$\sigma_1 w_1 + \dots + \sigma_f w_f = (\sigma_1 \nu_1 + \dots + \sigma_f \nu_f) t + (\sigma_1 \delta_1 + \dots + \sigma_f \delta_f).$$

Таким образом (тождественно для J_k)

$$\sigma_1 \nu_1 + \dots + \sigma_f \nu_f = 0,$$

где ν_k обозначает производную $\frac{\partial W}{\partial J_k}$.

Существование тождественных соотношений между частотами, $(\tau\nu) = \tau_1 \nu_1 + \dots + \tau_f \nu_f = 0$, вообще говоря, в наших рассуждениях играет большую роль.

Назовем системы, где это имеет место, вырожденными системами; другие системы мы будем называть *невыврожденными*.

В дальнейшем мы столкнемся с такими случаями, когда, лишь для определенных значений J_k имеют место их соизмеримости, и при этом условии механическая система не является вырожденной. Но рассмотренные движения, где $(\tau\nu) = 0$, мы будем называть *случайно вырожденными*, а движения вырожденной системы $[(\tau\nu) = 0$ тождественно] будем называть *собственно вырожденными*.

Рассмотрим сперва невырожденные системы.

В этом случае преобразование (6) имеет форму

$$(7) \quad \omega_k = \sum \tau_{ik} \bar{\omega}_i + \psi_k(J_1 \dots J_f).$$

Для отыскания второго ряда преобразовывающих уравнений, для невырожденной системы запишем для преобразования (7) производящую функцию, т. е. напомним:

$$V(\bar{\omega}_1 J_1 \dots \bar{\omega}_f J_f) = \sum_{ik} \tau_{ik} J_k \bar{\omega}_i + \Psi(J_1 \dots J_f) + F(\bar{\omega}_1 \dots \bar{\omega}_f),$$

где Ψ имеет частные производные от ψ_k ¹.

Второй ряд преобразовывающих уравнений обозначится

$$(8) \quad \bar{J}_k = \frac{\partial V}{\partial \omega_k} = \sum_i \tau_{ik} J_i + f_k(\omega_1 \dots \omega_f).$$

Чтобы установить, действительно ли преобразование

$$(9) \quad \omega_k = \sum_i \tau_{ik} \bar{\omega}_i + \psi_k(J_1 \dots J_f)$$

$$\bar{J}_k = \sum_i \tau_{ik} J_i + f_k(\bar{\omega}_1 \dots \bar{\omega}_f)$$

удовлетворяет условиям (A), (B) и (C), необходимо ограничить совокупность допускаемых преобразований, разложив его на три преобразования, именно

$$(10) \quad \omega_k = \bar{\omega}_k + \psi_k(J_1 \dots J_f) \quad \bar{J}_k = \bar{S}_k$$

$$(11) \quad \bar{\omega}_k = \sum_i \tau_{ik} \bar{\omega}_i \quad \bar{S}_k = \sum_i \tau_{ik} \bar{S}_i$$

$$(12) \quad \bar{\omega}_k = \bar{\omega}_k \quad \bar{J}_k = \bar{S}_k + f_k(\bar{\omega}_1 \dots \bar{\omega}_f).$$

¹ Мы видим, что ψ_k в (7), должно удовлетворять определенным дифференциальным соотношениям, чтобы преобразование было каноническим.

Все три являются каноническими, и для каждого можно написать определенную производящую функцию в смысле § 7.

Первое преобразование (10) не искажает условий (A) и (B). В том, что оно удовлетворяет условию (C), можно убедиться следующим образом:

Если $S(q, \mathfrak{S})$ и $\mathfrak{S}(q, J)$ — производящие функции преобразований формы (2), приводящие q, p к w, J и w, \mathfrak{S} , то мы имеем право написать

$$\frac{\partial S(q, J)}{\partial q_k} = \frac{\partial \mathfrak{S}(q, \mathfrak{S})}{\partial q_k} = p_k$$

Из тех соображений, что при дифференцировании мы принимаем за постоянные те же переменные, заключаем, что $S - \mathfrak{S}$ не зависит от q_k .

Тогда для $S^* - \mathfrak{S}^*$ имеет место

$$S^* - \mathfrak{S}^* = S - \mathfrak{S} - \sum_k \omega_k J_k + \sum_k (\omega_k - \psi_k) J_k = S - \mathfrak{S} - \sum_k \psi_k J_k$$

из чего видно, что условие (C) не изменяется.

Далее видно, без дальнейших объяснений, что (11) не влияет на (A) и (B). Для (C) поступим следующим образом. Для

$$\mathfrak{S}^*(q, w) \text{ и } \bar{\mathfrak{S}}^*(q, \bar{w})$$

имеет место

$$\frac{\partial \mathfrak{S}^*}{\partial q_k} = \frac{\partial \bar{\mathfrak{S}}^*}{\partial q_k} = p_k$$

так как детерминант преобразования w в \bar{w} не равен нулю. Следовательно $\mathfrak{S}^* - \bar{\mathfrak{S}}^*$ от q не зависит.

С другой стороны

$$\frac{\partial \bar{\mathfrak{S}}^*}{\partial w_k} = \sum_l \tau_{lk} \frac{\partial \mathfrak{S}^*}{\partial w_l} = \sum_l \frac{\partial \mathfrak{S}^*}{\partial w_l} \cdot \frac{\partial w_l}{\partial w_k} = \frac{\partial \mathfrak{S}^*}{\partial w_k}$$

Из этого следует, что $\mathfrak{S}^* - \bar{\mathfrak{S}}^*$ также не зависит от \bar{w} и w .

Для того, чтобы общее преобразование (9) не изменяло трех вышеприведенных условий, необходимо и достаточно, чтобы оно сохранялось для (12).

Для $\bar{\mathfrak{S}}^*(q, \bar{w})$ и $S^*(q, \bar{w})$ имеем право написать

$$\frac{\partial \bar{\mathfrak{S}}^*}{\partial q_k} = \frac{\partial S^*}{\partial q_k} = p_k$$

Таким образом

$$\bar{\mathfrak{S}}^* - S^* = R(\bar{w}_1, \dots, \bar{w}_r).$$

Далее

$$\frac{\partial \bar{\mathfrak{S}}^*}{\partial w_k} = \frac{\partial S^*}{\partial w_k} = -f_k(\bar{w}_1, \dots, \bar{w}_r),$$

откуда

$$\frac{dR}{d\bar{w}_k} = -f_k(\bar{w}_1, \dots, \bar{w}_r).$$

Если мы хотим, чтобы в результате преобразований не изменилось (С), то R должно зависеть периодически от \bar{w}_k ; таким образом f_k можно представить с помощью ряда Фурье, но без постоянного члена. Если же мы не хотим изменять (В), то f_k должно не зависеть от времени; из этих условий вытекает исчезновение f_k .

При $f_k=0$ условия (А), (В) и (С) остаются неизменными. Этим самым мы доказали, что преобразование

$$(13) \quad \bar{J}_k = \sum_l \tau_{lk} J_l$$

для переменных действий есть преобразование самое общее. Если теперь определить J_k , как целые кратные числа от h , то и \bar{J}_k будут целыми кратными числами h и наоборот.

Если мы желаем в наших рассуждениях исходить из наличия целых чисел $\frac{J_k}{h}$, то необходимо сформулировать перед этим доказанное механическое положение, независимо от всех квантовых теорий, а именно:

Теорема однозначности невырожденных систем:

Если представляется возможность в механическую систему ввести переменные w_k и J_k так, чтобы выполнялись условия (А), (В) и (С), и если между величинами

$$v_k = \frac{\partial W}{\partial J_k}$$

не существует никакой соизмеримости, то J_k являются однозначно определенными с точностью до однородных линейных целочисленных преобразований с детерминантом ± 1 .

Переходим теперь к рассмотрению вырожденных систем.

Если среди v_k имеют место ($f-s$) соизмерительных условий

$$(14) \quad \sum_k \tau_k v_k = 0,$$

то мы можем с помощью канонического преобразования, не изменяющего условий (А), (В) и (С), достигнуть того, что $f-s$ частот $v_k = \frac{\partial W}{\partial J_k}$ исчезнут и среди остальных s не будет существовать ни одного соотношения формы (14).

Назовем опять новые переменные w_k и J_k ; тогда мы имеем

$$v_\alpha \text{ несоизмеримые, } \alpha = 1, 2 \dots s$$

$$v_\rho = 0$$

$$\rho = s+1, s+2 \dots f$$

и функция Гамильтона имеет форму

$$W(J_\alpha).$$

Будем называть w_α и J_α собственно угловыми переменными и собственно переменными действия, а w_ρ и J_ρ — не собствен-

ными или вырожденными переменными (ω_p во время движения остаются постоянными). Число s независимых частот ω_a называется *степенью периодичности системы*.

В случае возможного вырождения для определенных движений, число независимых частот меньше, чем для всей системы. Будем называть это число степенью периодичности рассматриваемого движения. Займемся теперь отысканием самого общего преобразования, не изменяющего ни этого двойного деления переменных, ни условий (A), (B), (C). Первый ряд преобразующих уравнений теперь получит форму:

$$\omega_k = \sum_l \tau_{kl} \bar{\omega}_l + \psi_k(\bar{\omega}_{s+1} \dots \bar{\omega}_f, J_1 \dots J_f)$$

и производящая функция:

$$(15) \quad V(\bar{\omega}_1 \dots \bar{\omega}_f, J_1 \dots J_f) = \sum_{kl} \tau_{kl} J_k \bar{\omega}_l + \Psi(\bar{\omega}_{s+1} \dots \bar{\omega}_f, J_1 \dots J_f) + F(\bar{\omega}_1 - \bar{\omega}_f),$$

где Ψ зависит периодически от $\bar{\omega}_p$.

Второй ряд уравнений преобразования

$$\bar{J}_k = \sum_l \tau_{lk} J_l + \frac{\partial \Psi}{\partial \omega_k} + f_k(\bar{\omega}_1 \dots \bar{\omega}_f).$$

Производная Ψ появляется лишь тогда, когда k принимает значения чисел $s+1 \dots f$.

Чтобы сохранить деление переменных на невырождающие вырождающие, ω_p не должны зависеть от $\bar{\omega}_a$, а также $\bar{\omega}_p$ от $\bar{\omega}_a$.

Тогда уравнение преобразований можно записать следующим образом:

$$(16) \quad \left. \begin{aligned} \omega_a &= \sum_l \tau_{al} \bar{\omega}_l + \phi_a(\bar{\omega}_\sigma, J) \\ \omega_p &= \sum_\sigma \tau_{p\sigma} \bar{\omega}_\sigma + \varphi_p(\bar{\omega}_\sigma, J) \\ \bar{J}_\alpha &= \sum_\beta \tau_{\beta\alpha} J_\beta + f_\alpha(\bar{\omega}) \\ \bar{J}_p &= \sum_l \tau_{lp} J_l + \psi_p(\bar{\omega}_\sigma, J) + f_p(\bar{\omega}) \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \alpha, \beta &= 1 \dots s \\ \rho, \sigma &= s+1 \dots f \\ k, l &= 1 \dots f \end{aligned}$$

где мы положили $\frac{\partial \Psi}{\partial \omega_p} = \varphi_p$.

Так как τ_{kl} — целые числа и $\tau_{\rho\alpha}$ исчезают, то из значения детерминанта следует

$$|\tau_{kl}| = \pm 1,$$

а также $|\tau_{\alpha\beta}| = \pm 1$.

Разложим теперь преобразования (16) на две части:

$$(17) \quad \begin{aligned} w &= \sum_l \tau_{al} w_l + \varphi_a(w_\sigma, J) & \mathfrak{S}_\alpha &= \sum_\beta \tau_{\beta\alpha} J_\beta \\ w_\rho &= \sum_\sigma \tau_{\rho\sigma} w_\sigma + \varphi_\rho(w_\sigma, J) & \mathfrak{S}_\rho &= \sum_l \tau_{l\rho} J_l + \varphi_\rho(w_\sigma, J) \end{aligned}$$

и

$$(18) \quad w_k = \bar{w}_k, \quad \bar{J}_k = \mathfrak{S}_k + f_k(\bar{w})$$

и покажем, что первая часть не изменяет условия (C), а вторая ведет себя так же само при условии, если $f_\alpha = 0$.

Рассмотрим функцию $S - \mathfrak{E}$ в ее зависимости от w и J , т. е. напишем:

$$S = S[q(w, J), J]; \quad \mathfrak{E} = \mathfrak{E}[q(w, J), \mathfrak{S}(w, J)]$$

и образуем

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial w_k} (S - \mathfrak{E}) &= \sum_l \frac{\partial S}{\partial q_l} \cdot \frac{\partial q_l}{\partial w_k} - \sum_l \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial q_l} \frac{\partial q_l}{\partial w_k} - \sum_l \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \mathfrak{S}_l} \cdot \frac{\partial \mathfrak{S}_l}{\partial w_k} = \\ &= - \sum_\sigma w_\sigma \frac{\partial \varphi_\sigma}{\partial w_k} \end{aligned}$$

поэтому

$$(19) \quad \frac{\partial}{\partial w_\alpha} (S - \mathfrak{E}) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial w_\rho} (S - \mathfrak{E}) = - \sum_\sigma w_\sigma \frac{\partial \varphi_\sigma}{\partial w_\rho}.$$

Далее образуем:

$$(20) \quad \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial J_k} (S - \mathfrak{E}) &= \sum_l \frac{\partial S}{\partial q_l} \cdot \frac{\partial q_l}{\partial J_k} + \frac{\partial S}{\partial J_k} - \sum_l \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial q_l} \cdot \frac{\partial q_l}{\partial J_k} - \sum_l \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \mathfrak{S}_l} \cdot \frac{\partial \mathfrak{S}_l}{\partial J_k} = \\ &= w_k - \sum_l w_l \frac{\partial \mathfrak{S}_l}{\partial J_k} = \psi_k - \sum_\sigma w_\sigma \frac{\partial \varphi_\sigma}{\partial J_k}, \end{aligned}$$

Из (19) и (20) следует

$$S - \mathfrak{E} = \Psi(w_\sigma, J) - \sum_\sigma w_\sigma \varphi_\sigma,$$

где Ψ имеет то же значение, что и в (15). Следовательно,

$$\begin{aligned} S^* - \mathfrak{E}^* &= S - \mathfrak{E} - \sum_k \left(\sum_l \tau_{kl} w_l + \psi_k \right) J_k + \sum_k w_k \left(\sum_l \tau_{lk} J_l + \varphi_k \right) = \\ &= \Psi(w_\sigma, J) - \sum_k J_k \varphi_k(w_\sigma, J), \end{aligned}$$

но это означает, что (C) остается без изменения.

Условия неизменности (С) при преобразовании (18) находятся точно таким же путем, как это мы находили при невырожденном случае. Так имеем

$$f_k(\bar{w}) = -\frac{\partial}{\partial w_k} R(\bar{w}).$$

Если (С) и (В) выполняются, $f_k(\bar{w})$ является периодической функцией вида

$$f_k(\bar{w}) = \sum_{\tau} C_{\tau} \tau_k e^{2\pi i (\tau \bar{w})},$$

где могут появляться степени, содержащие лишь одно \bar{w}_p ; следовательно, всегда $\tau_{\alpha} = 0$, из чего мы заключаем, что

$$f_{\alpha}(\bar{w}) = 0.$$

Таким образом, самое общее допустимое преобразование невырождаемых переменных действия будет

$$(21) \quad J_{\alpha} = \sum_{\beta} \tau_{\beta\alpha} J_{\beta}.$$

При этом J_p не преобразовываются, как целые числа.

Так как при условии (С) в преобразовании J_p не появляется \bar{w}_i , то из системы J_p , где все J_p — целые кратные числа h , можно всегда выделить систему \bar{J}_p , не имеющую этого свойства (сравни примеры § 14).

Результат нашего исследования, независимо от применения квантовой теории, мы можем высказать следующим образом:

Если в механическую систему можно ввести переменные $w_k J_k$, выполняющие условия (А), (В) и (С), то их можно всегда подобрать так, что известные частные производные

$$v_k = \frac{\partial W}{\partial J_k},$$

именно v_p ($\alpha = 1 \dots s$) будут несоизмеримы, а все остальные v_p ($p = s+1 \dots f$) исчезнут.

Тогда J_{α} будут определены вплоть до однородных целых преобразований с детерминантом ± 1 ¹).

Сделаем еще некоторые заключения из периодичности S^* , как функции q и w или J и w .

Функция $S = S^* + \sum w_k J_k$ увеличивается на J_k , если w_k получает приращение на 1, при условии постоянства других w и J .

Это можно записать математически следующим образом:

$$J_k = \int_0^1 d w_k \left(\frac{\partial S}{\partial w_k} \right)_J = \int_0^1 d w_k \sum_I \frac{\partial S}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial q_i}{\partial w_k}$$

или

$$(22) \quad J_k = \int_0^1 d w_k \sum_I p_i \frac{\partial q_i}{\partial w_k}.$$

¹ I. M. Burgers, давший существенное содержание этой теореме в своей диссертации, не приводит однако совершенно доказательства (а. а. О. § 12).

Этот интеграл использован с той целью, чтобы убедиться, выполняет ли данное движение квантовые условия или нет, что можно сделать, зная лишь p и q как функции w_α .

§ 16. Адиабатическая инвариантность переменных действия и квантовые условия для многих степеней свободы

Подобно тому, как это было в случае одной степени свободы (см. § 10), однозначность J_α является лишь необходимым условием того, чтобы квантовые условия

$$J_\alpha = n_\alpha h$$

имели некоторый смысл.

Вторым условием будет служить требование постоянства всех J_α по классической механике, не только для изолированной системы, но и для системы, находящейся под медленно изменяющимися внешними воздействиями.

В действительности здесь тоже имеет место наше утверждение о том, что *переменные действия J_α адиабатически инвариантны до тех пор, пока они остаются в области свободной от вырождений.*

Докажем это точно таким путем, как в случае одной степени свободы.

Произведем с этой целью для переменных q_k, p_k , удовлетворяющих каноническим уравнениям

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

такие канонические преобразования

$$p_k = \frac{\partial S^*}{\partial q_k}, \quad J_k = -\frac{\partial S^*}{\partial w_k},$$

при которых, считая a постоянным, переменные q_k, p_k переходят в угловые переменные, а w_k и J_k — переменные действия.

При этом по (1) § 7 H переходит в

$$\bar{H} = H + \frac{\partial S^*}{\partial t}.$$

Таким образом, канонические преобразования уравнения записутся

$$\begin{aligned} \dot{w}_k &= \frac{\partial H}{\partial J_k} + \frac{\partial}{\partial J_k} \left(\frac{\partial S^*}{\partial t} \right) \\ \dot{J}_k &= -\frac{\partial H}{\partial w_k} - \frac{\partial}{\partial w_k} \left(\frac{\partial S^*}{\partial t} \right). \end{aligned}$$

Поскольку H зависит только от J_k следует:

$$j_k = \frac{\partial}{\partial \omega_k} \left(\frac{\partial S^*}{\partial t} \right) = - \frac{\partial}{\partial \omega_k} \left(\frac{\partial S^*}{\partial a} \right) \dot{a}.$$

При дифференцировании по t и a , S^* мы рассматриваем, как функцию q_k , ω_k и t или a ; при дифференцировании же по ω_k рассматриваем, как функцию ω_k , J_k и a . Изменение J_k в интервале времени (t_1, t_2) составляет

$$J_k^{(2)} - J_k^{(1)} = - \int_{t_1}^{t_2} \dot{a} \frac{\partial}{\partial \omega_k} \left(\frac{\partial S^*}{\partial a} \right) dt,$$

Предполагая медленное, несвязанное с периодом системы изменение a , можно \dot{a} вынести за знак интеграла.

Далее покажем, что

$$(1) \quad \frac{J_k^{(2)} - J_k^{(1)}}{\dot{a}} = - \int_{t_1}^{t_2} \frac{\partial}{\partial \omega_k} \left(\frac{\partial S^*}{\partial a} \right) dt$$

имеет величину порядка $\dot{a}(t_2 - t_1)$ (срав. § 10).

$\frac{\partial S^*}{\partial a}$ одновременно с S^* также представляет периодическую функцию ω_k , и подинтегральное выражение (1) есть не что иное, как ряд Фурье без постоянного члена

$$\sum_{\tau} A_{\tau}(J, a) e^{2\pi i (\tau \omega)},$$

так что оцененный интеграл получает форму

$$\int_{t_1}^{t_2} \sum_{\tau} A_{\tau} e^{2\pi i [(\tau \nu) t + \tau \delta]} dt,$$

где A_{τ} ν и δ — функции J и a .

Развернем подинтегральные выражения относительно определенной точки t , равной 0:

$$(2) \quad \begin{aligned} & \sum_{\tau} (A_{\tau}^0 + A_{\tau}^1 \dot{a} t + \dots) e^{2\pi i \{ (\tau \nu) t + (\tau \delta) + \dot{a} [(\tau \nu) t^2 + (\tau \delta^1) t] + \dots \}} \\ & = \sum_{\tau} A_{\tau}^0 e^{2\pi i [(\tau \nu) t + (\tau \delta)]} + \\ & + \dot{a} \sum_{\tau} \{ 2\pi i A_{\tau}^0 [(\tau \nu) t^2 + (\tau \delta^1) t] + A_{\tau}^1 t \} e^{2\pi i [(\tau \nu) t + (\tau \delta)]} + \dots \end{aligned}$$

Пусть это разложение производилось в начале интервала (t_1, t_2) и пусть интеграл распространяется от t_1 до тех пор, пока

не исчезнет интеграл первого члена. Этого можно достигнуть всегда, так как неопределенный интеграл первого члена представляет многопериодическую функцию, проходящую всегда через 0 на расстоянии величины порядка $\left(\frac{1}{\tau\nu^0}\right)$. Интеграл вто-

рого члена имеет величину порядка aT или aT^2 . Пусть, далее, параллельно этому еще существует некоторое разложение в ряд (2), произведенное в начале оставшейся части интервала, и опять интеграл распространяется вплоть до того, где исчезает первый член. Будем развивать этот процесс до тех пор, пока не останется один интервал, в котором интеграл первого члена имеет конечное значение.

Легко видеть, что, если на пути интегрирования не исчезает ни одно из произведений $(\tau\nu)$, то общий интеграл имеет величину порядка $a(t_2 - t_1)$.

В случае, если для определенного значения a может иметь место тождественное (для всех J) соотношение $(\tau\nu=0)$, — представляется возможность выбрать ω и J таким образом, что ν_a будут все несоизмеримы и ν_p — равны нулю.

Тогда появляется при S^* постоянные показатели степени $[(\tau\nu)=0]$, содержащие только ω_p ; таким образом, при дифференцировании по ω_a соответствующие члены уничтожатся. Таким образом J_a останутся инвариантными и в этих местах вырождения, что для J_p , вообще говоря, утверждать нельзя.

Кроме этих мест тождественных исчезновений $(\nu\tau)$ могут существовать еще такие места, где как раз для рассматриваемых значений J_k $(\nu\tau)$ равно нулю. Тогда мы говорим о случайных вырождениях. Также и здесь J не должно быть инвариантным при условии, что существует при S член с соответствующими показателями степени $(\omega\tau)$ и конечной амплитудой.

Если мы желаем сохранить адиабатическую инвариантность J_k , необходимо исключить места, где между частотами, появляющимися в ряде Фурье, для S^ существует случайная (т. е. она имеет место только при рассматриваемых значениях) соизмеримость.*

Как пример адиабатической инвариантности переменных действия, рассмотрим случай, где механическая система инвариантна относительно оси вращения.

Пользуясь цилиндрическими координатами (r, φ, z) можно, вместо отдельных φ ввести в качестве координат угол вращения φ_1 и разности $\varphi_k - \varphi_1$. Тогда φ_1 — циклическая переменная (см. § 6) и сопряженный ей импульс есть импульс вращения системы z . Он будет сохраняться только тогда, когда потенциальная энергия явно содержит время и до тех пор, пока инвариантность относительно вращения вокруг оси будет тождественна во времени. При усилении или ослаблении вращательно-симметричного силового поля, импульс вращения вокруг оси z остается инвариантным, и мы имеем частный случай нашей формулы адиабатической инвариантности переменных действия.

С целью исследования изменений, возникающих при прохождении системой некоторого вырожденного состояния, рассмотрим еще раз пространственный осциллятор. Пусть направления главных осей потенциальной энергии суть три частоты, являющиеся функциями одного параметра a , произвольно изменяюще-

гося во времени. Если между частотами для определенного a нет никакой соизмеримости, то в таком случае J будут адиабатическими инвариантами. Если для определенного значения a существует вырождение, например, $\nu_x = \nu_y$, это свойство исчезает, хотя имеются специальные изменения, при которых J остается инвариантным. Если, например, не изменяя направлений главных осей, варьировать частоты, то координаты будут относиться между собою, как независимые линейные осцилляторы, и J будут адиабатически инвариантны для каждой такой координаты. Как пример адиабатического изменения, где в случае вырождения J не остается инвариантным, рассмотрим следующее. Преобразуем первоначально трехосный эллипсоид потенциальной энергии, сохраняя оси, в эллипсоид вращения; затем, сохраняя только ось вращения, преобразуем эллипсоид вновь в трехосный, две другие оси которого относительно прежних повернуты на конечный угол. В момент вырождения, проекция движения на плоскость, перпендикулярную к оси вращения, представляет эллипс. Пределы значения J , ограничивающиеся значениями J до и после вырождения, определяются амплитудами этого эллиптического движения в направлениях главных осей потенциальной энергии: Без дальнейших объяснений видно различные значения для различных направлений осей.

Однозначность J_a (в смысле параграфа 15) и их адиабатическую инвариантность можно легко обобщить следующим образом: (сравн. § 10 установленное квантовое условие для одной степени свободы).

В случае механической системы, удовлетворяющей условиям (A), (B) и (C) § 15, ω_k и J_k можно выбрать так, что ν_a ($a=1, 2, \dots, s$) будут несоизмеримы и ν_p ($p=s+1, \dots, f$) обратятся в нули (также может $s=f$).

Стационарные движения этой системы определяются¹ условиями

$$J_a = n_a h \quad (a=1, 2, \dots, s)$$

И так как функция Гамильтона зависит только от J_a , то она определяется вполне однозначно квантовыми числами n_a .

К этому следует еще прибавить второй квантовый закон — условие частот Бора

$$h\tilde{\nu} = W^{(1)} - W^{(2)}.$$

Подведем еще раз итог основным соображениям квантовой механики, рассмотренным нами выше.

Совокупность движений модели вычисляется по законам классической механики (затуханием излучения пренебрегаем).

Из этого континуума движений выбирается, с помощью квантовых условий, дискретное количество.

Энергии этих отобранных движений должны составлять действительную энергию системы, значение которой можно измерить ударами электронов, и разности энергии должны по условию частот Бора зависеть от действительных световых частот, наблюдающихся в спектрах. Высылаемый свет, кроме

¹ Обобщение квантовых условий для систем со многими степенями свободы. было приведено впервые М. П л а и к о м (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges., Bd 17, S. 407, 1915, и A. S o m m e r f e l d (Sitzungsber. d. K. Bay. Akad. 1915 S. 425). Обои авторами интегралы действия разделяющихся систем приравняются целым кратным h числам.

частот, обладает еще интенсивностью, фазой, находясь в некотором состоянии поляризации.

Об этих наблюдаемых свойствах теория дает лишь приближенные понятия (§ 17). Этим исчерпываются наблюдаемые свойства движения атомной системы, но наше исчисление приписывает ему еще некоторые свойства, а именно: циклические частоты и расстояния, короче говоря, процесс движения во времени. Казалось бы, что эти величины принципиально поддаются наблюдению¹, но это приводит к заключению, что наш метод исследования пока еще является формальной счетной схемой, позволяющей в известных случаях путем вычислений, основывающихся на классических положениях, заменить пока еще неизвестные истинные квантовые законы.

От этих истинных законов мы должны требовать, чтобы они давали нам зависимость между величинами, поддающимися наблюдению, как то: энергия, частоты света, интенсивности и фазы. До тех пор, пока эти законы остаются неизвестными, необходимо всегда помнить, что наши предварительные квантовые правила не совсем пригодны; поэтому главной задачей будет являться установление границ пригодности этих правил путем сравнения их с опытными данными.

§ 17. Принцип соответствия для многих степеней свободы

Подобно тому, как мы это сделали в § 11, исследуем *теперь вопрос о том, в какой мере классическая теория является предельным случаем квантовой теории*. С этой целью будем делать предельные переходы $\hbar \rightarrow 0$ в наших квантовых законах.

При том дискретные уровни энергий сдвигаются в один континуум классической теории. Далее покажем, что между частотами, вычисленными классически, и квантотеоретическими частотами существует связь, подобная выведенной нами для одной степени свободы.

Пренебрегая классическим затуханием излучения, электрический момент атомной системы можно представить в виде ряда Фурье формы

$$(1) \quad \mathfrak{p} = \sum_{\tau} \mathfrak{C}_{\tau} e^{2\pi i(\tau\omega)} = \sum_{\tau} \mathfrak{C}_{\tau} e^{2\pi i[(\tau\nu) t + (\tau\delta)]}$$

Компоненты векторов \mathfrak{C}_{τ} — комплексные числа. Благодаря реальности компонентов \mathfrak{p} , при изменении знаков при τ_k на обратные компоненты \mathfrak{C}_{τ} переходят в сопряженные комплексные величины. Производится это таким образом, что в показателях

¹ Измерения радиусов атомов и им подобных величин не есть какое-то высшее приближение к действительности, а лишь подчеркивает соответственность циклических и световых частот.

степени появляются только не исчезающие ν_α (и несоизмеримые), при этом члены с ω_p относятся к постоянным.

Аналогично тому, что мы имели в случае одной степени свободы, квантотеоретическая частота, принадлежащая переходу, при котором квантовые числа изменяются на $\tau_1 \dots \tau_s$, соответствует оберколебанию с частотой

$$(\tau\nu) = \tau_1\nu_1 + \dots + \tau_s\nu_s.$$

Так же точно и здесь связь между классической частотой и квантотеоретической представляет связь между производными и частными разниц.

Пусть в J_α -пространстве находится некоторая закрепленная точка J_α^0 и все прямые, выходящие из этой точки, пусть будут

$$J_\alpha = J_\alpha^0 + \tau_\alpha \lambda,$$

направления которых можно себе наглядно представить, как направления линий соединения J_α^0 с вершинами решетки, окружающей эту точку. Классическая частота в этом случае может быть записана в форме:¹

$$(2) \quad \bar{\nu}_{kl} = \sum_\alpha \tau_\alpha \nu_\alpha = - \sum_\alpha \frac{\partial W}{\partial J_\alpha} \cdot \frac{dJ_\alpha}{d\lambda} = - \frac{dW}{d\lambda}.$$

Квантотеоретическая частота запишется в следующей форме:

$$(3) \quad \tilde{\nu}_{qu} = - \frac{\Delta W}{h}.$$

С целью описания связи между (2) и (3), представим себе, что выше определенная решетка выбрана так, что стороны кубиков равны h ; тогда J_α^0 будет являться уменьшением энергии при переходе от точки решетки J_α^0 до точки решетки $J_\alpha^0 - \tau_\alpha h$ по отношению к величине петли h .

Классическую частоту мы получим, если h будет стремиться к нулю, т. е. величина ячейки будет бесконечно мала.

Квантотеоретическую частоту можно понимать и как среднее значение классической частоты между точками решетки J_α^0 и $J_\alpha^0 - \tau_\alpha h$ при конечном h , т. е. как определенное среднее значение частоты между начальным и конечным путем квантового перехода, соответствующего этой частоте.

А именно мы имеем:²

$$(4) \quad \tilde{\nu}_{qu} = - \frac{1}{h} \int dW = - \frac{1}{h} \int_0^h \frac{dW}{d\lambda} d\lambda = \frac{1}{h} \int_0^h \tilde{\nu}_{kl} \cdot d\lambda$$

¹ Знак выбирается соответственно эмиссии при всех τ_α положительных.

² Сравни. Н. А. Крамерс, Intensities of spectral lines (Diss. Leyden), Copenhagen, 1919.

Если изменения τ_n квантовых чисел малы по сравнению с самими этими числами, то выражения (3) и (2) отличаются друг от друга очень незначительно.

Как в случае одной степени свободы, так и здесь, принцип соответствия используется для приближенного определения интенсивностей и поляризационных соотношений. При наличии отмененного характера изменений квантовых чисел, коэффициенты ряда Фурье \mathcal{E}_τ для начального и конечного состояния относительно мало отличаются друг от друга. Теперь на основании принципа соответствия мы можем поставить следующее требование:

При больших значениях и малых изменениях квантовых чисел, световые волны, соответствующие квантовому скачку $\tau_1 \dots \tau_r$, приближенно такие же, которые выслали бы классический резонатор, имеющий момент, равный

$$\mathcal{E}_\tau e^{2\pi i (-\tau\omega)}.$$

Этим одновременно определяется приближенно интенсивность и поляризационное состояние волны.

Те же величины \mathcal{E}_τ определяют вероятности переходов между стационарными состояниями. По новой теории Б о р а (ср. § 1) они представляют непосредственно амплитуды резонаторов, соответствующие квантовым скачкам. Если изменение квантовых чисел того же порядка, что и сами эти величины, то амплитуды можно определить, исходя из среднего значения \mathcal{E}_τ между начальным и конечным состоянием, но вопрос об определении такого среднего значения остается еще открытым. Только в случае тождественного равенства нулю известных компонентов классических \mathcal{E}_τ есть возможность дать ответ на этот вопрос; необходимо было бы предположить, что не существует также квантотеоретического соответственного колебания.

Эти соображения для определения поляризации практически применимы в том случае, когда во время процесса с помощью внешних условий, например внешнего поля, можно установить, как минимум, одно пространственное направление для всех атомов.

В противном случае, расположение атомов было бы распределено нерегулярно, и поляризация не установилась бы. Если, например, для всех атомов определен \mathcal{E}_τ имеет одинаковое направление, то этому соответствует некоторая линейно поляризованная световая волна с распределением интенсивности по пространственным направлениям, известным из классической теории.

Особенное значение для применения квантовых условий и принципа соответствия имеет тот случай, когда функция Гамильтона не изменяется во время постоянного вращения атомной системы вокруг какого-либо пространственного направления.

Введем азимут некоторой точки системы $\varphi = q_r$, затем введем в роли координат разности азимутов других точек по отно-

шению φ и разности, зависящие только от относительного положения точек системы и установленного направления в пространстве; тогда φ будет циклическая переменная и сопряженный ей импульс p_φ по § 6 по существу есть компонент импульса вращения системы, совпадающий с нашим направлением в пространстве.

Благодаря постоянству $\frac{\partial S}{\partial \varphi}$, функция S , сводящая q_k и их импульсы p_k к угловым переменным и переменным действия, имеет форму

$$S = \frac{1}{2\pi} F(J_1, J_2 \dots J_f) \varphi + \bar{S}(q_1, q_2 \dots q_{f-1}, J_1, J_2 \dots J_f),$$

из чего следует

$$\omega_1 = \frac{1}{2\pi} \frac{\partial F}{\partial J_1} \varphi + \frac{\partial \bar{S}}{\partial J_1}$$

$$\omega_2 = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\partial F}{\partial J_2} \varphi + \frac{\partial \bar{S}}{\partial J_2}$$

$$\omega_f = \frac{1}{2\pi} \frac{\partial F}{\partial J_f} \varphi + \frac{\partial \bar{S}}{\partial J_f}.$$

Считая $q_1 q_2 \dots q_{f-1}$ постоянными и увеличивая φ на 2π (т. е. система поворачивается на 2π), мы видим, что ω_k должны изменяться на целые числа (так как q_k периодические относительно ω_k с периодом 1); при этом производные от F —целые числа и сама F имеет форму

$$F = \tau_1 J_1 + \dots + \tau_f J_f + c.$$

С помощью соответственного преобразования с детерминантом ± 1 функцию F можно всегда привести к виду

$$F = J_\varphi + c,$$

так что

$$S = \frac{1}{2\pi} J_\varphi \varphi + \frac{1}{2\pi} c \cdot \varphi + \bar{S}(q_1 \dots q_{f-1}, J_1 \dots J_{f-1}, J_\varphi),$$

из чего следует

$$\omega_k = \Phi_k(q_1 \dots q_{f-1}, J_1 \dots J_{f-1}, J_\varphi) \quad (k=1 \dots f-1)$$

$$(5) \quad \omega_\varphi = \omega_f = \frac{1}{2\pi} \varphi + \Phi_f(q_1 \dots q_{f-1}, J_1 \dots J_{f-1}, J_\varphi).$$

Решая относительно q_k

$$q_k = \Psi_k(\omega_1 \dots \omega_{f-1}, J_1 \dots J_{f-1}, J_\varphi) \quad (k=1 \dots f-1)$$

$$(6) \quad \varphi = q_f = 2\pi \omega_f + \Psi_f(\omega_1 \dots \omega_{f-1}, J_1 \dots J_{f-1}, J_\varphi)$$

можно также написать

$$(7) \quad S = \frac{1}{2\pi} J_\varphi \psi + \bar{S}(q_1 \dots q_{f-1}, J_1 \dots J_{f-1}, J_\varphi).$$

Соответственно импульс вращения в направлении нашей установленной пространственной оси будет

$$p_\varphi = \frac{\partial S}{\partial \psi} = \frac{1}{2\pi} J_\varphi.$$

Если нет никакой вырожденности, можно положить

$$J_\varphi = mh.$$

В каждой системе, потенциальная энергия которой инвариантна по отношению вращения вокруг заданной какой-либо оси в пространстве, 2π -кратная компонента импульса вращения вокруг оси представляет переменную действия. В случае, если энергия вообще зависит от нее, эта величина должна квантоваться.

Так как функции Φ_k (5) зависят только от взаимных относительных положений точек системы и от размещения их по отношению оси вращения, то значит $\omega_1 \dots \omega_{f-1}$ определяют эти относительные положения в то время, как ω_φ определяет абсолютное положение системы.

По (6) $2\pi\omega_\varphi$ можно рассматривать, как усредненное значение азимута φ (какой-либо избранной точки системы) по движениям „относительных“ угловых переменных $\omega_1, \dots, \omega_{f-1}$.

Следовательно, движение можно рассматривать, как многопериодическое относительное движение, перекрывающееся равномерной прецессией вокруг установленной нами пространственной оси. Если H представить функцией J_k и не зависящей от J_φ , то эта прецессия равна нулю; тогда наступает вырождение.

Рассмотрим сперва случай, когда механическая система представлена своим внутренним силам. Тогда можно рассматривать каждую неизменную, фиксированную в пространстве прямую, как ось циклического азимута.

Энергия не зависит от компонентов импульсов вращения в отдельности, а только от суммы их квадратов, т. е. от значения импульсов.

Принимая направление импульса за ось, мы видим, что соответствующий ему азимут φ циклический, и ω_φ не вырождается.

Таким образом общий импульс p устанавливается с помощью квантового условия в форме

$$(8) \quad 2\pi p = J_\varphi = jh.$$

Если рассмотреть в пространстве еще одну дополнительную ось, то вокруг нее также существует циклический азимут φ ,

но соответствующая переменная действия $J_\varphi = 2\pi p_\varphi$ не входит в функцию энергии рядом с J_ψ , так как энергия системы не может зависеть от компонента импульса в произвольном направлении. Таким образом угловая переменная сопряжения J_φ вырождается, и J_φ не должно квантоваться.

Значение ω_φ (что считается действительным, вообще говоря, для любой циклической угловой переменной) представляет усредненное по движениям значение азимута какой-либо точки системы относительно оси $\cdot\omega_\varphi$ является постоянным углом, который можно выбрать так, чтобы он равнялся азимуту оси общего импульса относительно плоскости, проведенной через установленную нами в пространстве ось φ .

Рассмотрим теперь случай, когда механическая система подвержена действию однородного внешнего (электрического или магнитного) поля.

Тогда азимут φ точки системы относительно оси, параллельной полю, является циклической переменной. В общем случае H будет также зависеть от J_φ и будет иметь силу квантовое условие

$$(9) \quad 2\pi p_\varphi = J_\varphi = m h.$$

При наличии произвольного внешнего поля общий импульс вращения не будет, вообще говоря, интегралом уравнений движения и, следовательно, не может квантоваться. В частных случаях может оказаться, что импульс вращения и угловая переменная будут постоянные — тогда сохраняются одновременно два условия (8) и (9).

Если, далее, p_φ представляет проекцию p на направление поля, и α обозначает угол между импульсом вращения и направлением поля, то справедливо

$$(10) \quad \cos \alpha = \frac{p_\varphi}{p} = \frac{J_\varphi}{J_\psi} = \frac{m}{j}.$$

Следовательно, этот угол не только постоянный (регулярная прецессия импульса вращения вокруг направления поля), но также ограничивается дискретными значениями с помощью квантовых условий. В этом случае говорят о „квантовании по направлению“.

Так как на основании (10) m может принимать только значения $-j, -j+1, \dots, j$, то при каждом j существует в общем $2j+1$ возможных ориентаций импульса. Он описывает, при постоянном угле α угловой конус вокруг направления поля, делая это с прецессионной скоростью

$$\nu_\varphi = \frac{\partial H}{\partial J_\varphi}.$$

Вообще же эта регулярная прецессия возможна лишь для известных начальных условий. Но мы ниже покажем (методом вековых возмущений, § 18), что, вообще, в случае слабых полей

квантование по направлению сохраняется для любого движения. Исключения составляют только известные случаи двойного вырождения (напр., атом водорода в электрическом поле, срав. §35). Опираясь на принцип соответственности, выкажем некоторые указания относительно поляризации испускающегося света и возможностей переходов атомной системы. Пусть z будет фиксированная в пространстве ось симметрии. Запишем в комплексной форме перпендикулярные к z компоненты электрического момента p_x, p_y

$$p_x + i p_y = \sum_k e_k (x_k + i y_k)$$

$$p_z = \sum_k e_k z_k \quad (k=1, 2, \dots, n)$$

Если r_k — расстояния от оси и φ_k — азимуты (φ — один из них), то имеем

$$x_k + i y_k = r_k e^{i\varphi_k} = e^{i\varphi} (r_k e^{i(\varphi_k - \varphi)})$$

Здесь, скобка $(r_k e^{i(\varphi_k - \varphi)})$ так же, как и z_k зависит от q_1, \dots, q_{f-1} .

Подставляя для наших величин значения из выражения (6), получаем

$$p_x + i p_y = e^{2\pi i w \varphi} \sum P_{\tau_1} \dots \tau_{f-1} e^{2\pi i (\tau_1 w_1 + \dots + \tau_{f-1} w_{f-1})}$$

$$p_z = \sum Q_{\tau_1} \dots \tau_{f-1} e^{2\pi i (\tau_1 w_1 + \dots + \tau_{f-1} w_{f-1})}.$$

Следовательно, целое число τ_φ в выражениях компонентов электрического момента x и y может принимать только значение 1, а в выражении компонента z значение 0¹. По принципу соответственности, соответствующее квантовое число может изменяться на 1 или 0 (это имеет место, если J_φ , вообще, квантуется, т.е. при отсутствии какого бы то ни было вырождения). Изменение на ± 1 соответствует правому или левому вращению электрического момента вокруг оси симметрии, а значит левой или правой круговой поляризации света.

Вследствие того, что при изменении квантового числа на +1 увеличивается импульс вращения, — а значит импульс светового поля уменьшается, — мы наблюдаем для этого скачка +1 в случае эмиссии отрицательную круговую поляризацию света, в случае же абсорбции положительную, при скачках —1 получается наоборот.²

Переходу без изменения импульса вращения соответствует свет, поляризованный параллельно оси симметрии.³ Если движе-

¹ Знак перед τ не имеет такого смысла, так как в ряде Фурье рядом с τ всегда появляется $-\tau$.

² Rubiłowicz (Physikal. Zeitschr., Bd. 19, S 441 и 456, 1918) с целью установления правила выбора изменений квантовых чисел использовал соотношения между поляризацией и импульсом вращения. Это произошло, приблизительно, одновременно с установлением Бором общего принципа соответствия.

³ Такой свет в оптике называли бы поляризованным перпендикулярно направлению z , так как по традиции плоскость колебания магнитного вектора принято считать плоскостью поляризации.

ние точек системы происходит в плоскостях, перпендикулярных оси симметрии, то (кроме для $Q_{\tau_1} \dots \tau_{f-1} = 0$) $\tau_1 = \dots \tau_{f-1} = 0$, перехода без изменения импульса вращения тогда не наблюдается.

Рассмотрим теперь случай системы, подверженной воздействию только внутренних сил; тогда вышеизложенные соображения можно применить к оси общего импульса, причем вместо φ появляется угол, обозначавшийся нами выше через ψ , и сохраняет свою силу квантовое условие (3). Но поляризацию света нельзя наблюдать по той причине, что атомы или молекулы в газе имеют всевозможные ориентации.

Здесь мы встречаемся с вышеупомянутым случаем движения точек системы в плоскостях, перпендикулярных оси, что имеет место, например, в проблеме двух тел (атом с электроном) и жесткого ротатора (гантельная модель молекулы); при этом переход $j \rightarrow l$ невозможен.

Далее рассмотрим случай, когда система находится под действием внешнего однородного поля и наступает пространственное квантование (что наблюдается при слабых полях). Тогда для изменений m и поляризации света относительно направления поля применимо выведенное выше правило. Легко показать, что также и для j сохраняют силу возможности перехода, выведенные нами для свободной системы, а именно

$$\Delta j = -1, 0, +1.$$

С этой целью введем координатную систему $\xi \eta \zeta$ так, чтобы ее ось ζ совпадала с направлением импульса вращения и ось η была направлена перпендикулярно направлению поля. В этой координатной системе электрический момент допускает следующую формулу:

$$p_{\xi} + i p_{\eta} = e^{2\pi i \omega_{\psi}} \sum_{\tau} P_{\tau} e^{2\pi i (\tau \omega)}$$

$$(11) \quad p_{\zeta} = \sum_{\tau} Q_{\tau} e^{2\pi i (\tau \omega)}$$

где в суммы входят лишь угловые переменные относительного движения $\omega_1 \dots \omega_{f-1}$ (не ω_{φ} и ω_{ψ}).

Координаты ξ, η, ζ связаны с координатами находящейся в пространстве системы x, y, z таким образом, что

$$x + iy = e^{2\pi i \omega_{\psi}} (\xi \cos \alpha - \zeta \sin \alpha + i \eta)$$

$$z = \xi \sin \alpha + \zeta \cos \alpha.$$

Этим выражается тот факт, что ось ζ с осью z образует постоянный угол α и совершает вокруг регулярную прецессию $\omega_{\psi} = \nu_{\varphi} t$.

Те же формулы преобразования применимы и для компонентов вектора p по отношению к обеим координатным системам.

Подставляя в эти преобразования для p_x, p_y, p_z ряды Фурье (11), мы легко заметим, что в показателях рядов при p_x и p_y угловые переменные ω_φ и ω_ψ выступают только с множителями $\tau_\varphi = \pm 1$; $\tau_\psi = 0, \pm 1$; при p_z только с множителем $\tau_\varphi = 0, \tau_\psi = 0, \pm 1$. Таким образом квантовое число j может изменяться только на 0 или ± 1

§ 18. Метод вековых возмущений

С помощью незначительных воздействий или изменений условий можно часто многопериодическую вырожденную систему превратить в невырожденную систему. Мы рассмотрим сейчас особенно простой случай, когда функция энергии содержит параметр λ , при значении которого $\lambda=0$ она вырождается.

Представим себе функцию энергии H , развернутую по степеням λ ; тогда для достаточно малых λ можно ограничиться двумя членами разложения

$$(1) \quad H = H_0 + \lambda H_1.$$

Следовательно, в этом приближении факт возмущения „невозмущенной“ системы, обозначенной через H_0 , отмечается как бы, аддитивным прибавлением некоторой возмущающей функции λH_1 .

Вопрос о том, какое влияние оказывает возмущающая функция на движение, если H_0 не вырождается, будет нами исследован ниже. Здесь же мы рассмотрим только случай вырождения H_0 . Представим себе, что проблема невозмущенной системы решена и посредством канонической подстановки введены угловая переменная и переменная действия ω_k^0, J_k^0 . Благодаря вырождению, H_0 будет зависеть только от своих собственных переменных действия J_α^0 ($\alpha=1, 2, \dots, s$) и будет функцией всех ω_k^0 и J_k^0 ; следовательно:

$$(2) \quad H = H_0(J_\alpha^0) + \lambda H_1(J_k^0, \omega_k^0).$$

К приближенному решению „проблемы возмущения“ мы придем посредством следующего наглядного рассуждения, которое математически будет нами обосновано ниже в общей связи с другими явлениями.

При возмущенном движении ω_p^0 все постоянны; ω_α изменяются во времени. Влияние некоторого незначительного возмущения будет сказываться в том, что ω_p^0 будут также изменяться во времени, но таким образом, что их скорость изменения будет мала, т. е. одновременно с λ стремиться к нулю. Вследствие того, что координаты q_k, p_k представляют периодические функции всех ω_k^0 с периодом 1, — система, за время изменения ω

на какую-либо величину, проделает относительно ω_α^0 большое число периодов (вращение или либрация).

Связь между движениями ω_α и ω_ρ выражается при усреднении функции энергии по невозбужденному движению ω_α^0 , а именно:

$$(3) \quad \bar{H} = \bar{H}_0(J_\alpha^0) + \lambda \bar{H}_1(J_\alpha^0, \omega_\rho^0, J_\rho^0).$$

В этом выражении J_α^0 выступают только как параметры. Единственные переменные—это ω_ρ^0, J_ρ^0 . Соответствующие им канонические уравнения следующие:

$$(4) \quad \begin{aligned} \dot{\omega}_\rho^0 &= \lambda \frac{\partial \bar{H}_1}{\partial J_\rho^0} \\ J_\rho^0 &= -\lambda \frac{\partial \bar{H}_1}{\partial \omega_\rho^0} \end{aligned}$$

В квантовой теории рассматриваются решения, имеющие только многопериодический характер.

Предположим поэтому, что существует функция действия вида

$$(5) \quad S = \sum_{k=1}^f \omega_k^0 J_k + F(\omega_\rho^0, J_\rho),$$

где F —периодическая функция ω_ρ^0 с простым периодом. Канонические преобразования с производящей функцией S :

$$(6) \quad \begin{aligned} \omega_\alpha &= \omega_\alpha^0 & J_\alpha &= J_\alpha \\ \omega_\rho &= \omega_\rho^0 + \frac{\partial F}{\partial J_\rho} & J_\rho &= J_\rho + \frac{\partial F}{\partial \omega_\rho^0}. \end{aligned}$$

Функцию \bar{H}_1 приводим к функции одних J_k

$$(7) \quad \bar{H}_1(J_\alpha^0; \omega_\rho^0, J_\rho^0) = W_1(J_\alpha, J_\rho).$$

Часть S , зависящая от ω_ρ^0, J_ρ ,

$$S_1 = S - \sum_{\alpha=1}^s \omega_\alpha^0 J_\alpha.$$

удовлетворяет дифференциальному уравнению Гамильтона-Якоби в частных производных

$$(8) \quad \bar{H}_1(J_\alpha; \omega_\rho^0, \frac{\partial S_1}{\partial \omega_\rho^0}) = W_1.$$

Таким образом, движения, выраженные при помощи переменных ω_ρ^0, J_ρ^0 , определяются из усредненной функции возмущения

подобно первоначальным координатам системы из общей функции энергии. Решение в нашем приближении имеет форму

$$J_\alpha = \text{const} \quad \omega_\alpha = \nu_\alpha t + \delta_\alpha$$

$$J_p = \text{const} \quad \omega_p = \nu_p t + \delta_p,$$

где имеют значения

$$\nu_\alpha = \frac{\partial H_0}{\partial J_\alpha} + \lambda \frac{\partial \bar{H}_1}{\partial J_\alpha}$$

$$\nu_p = \lambda \frac{\partial \bar{H}_1}{\partial J_p}$$

Итак, скорость изменения ν_p действительно мала по сравнению со скоростью ν_α и для $\lambda=0$ она исчезает.

Для таких медленных движений в небесной механике введено название „вековых возмущений“.

В (6) легко заметить, что первоначальные координаты системы q и p также являются периодическими функциями новых угловых переменных.

В движениях, выраженных уравнением (8), мы будем отличать следующие случаи: либрация, вращение или движение в пределе ограничения.

Практически проблема решается только при условии разделения переменных ω_p^0 в дифференциальном уравнении (8) или при условии отыскания новых разделимых переменных. Это, напр. имеет место, если все переменные — ω_p^0 , или все, кроме одной, циклические. Простейший случай этого наступает при существовании, вообще говоря, одной переменной ω_p^0 , т. е. если невозбужденная система просто выражена.

Далее, может случиться, что проблема, описываемая с помощью \bar{H} , относительно известных ω_p является вырожденной, — тогда эти ω_p во время движения остаются постоянными. Конечно, если прибавить следующую функцию возмущения, то эти ω_p могут изменяться.

Нахождение среднего значения функции возмущения H часто производится с помощью первоначальных переменных q, p (усреднение по протеканию во времени) подобно тому, как это делается посредством угловых переменных.

Постоянные траектории невозмущенного движения, входящие в среднее значение \bar{H}_1 , выражаются затем через вырожденные угловые переменные ω_p^0 и через переменные действия J_p^0 . Для системы, подверженной воздействию только внутренних сил, азимут произвольной прямой в пространстве и плоскости, проведенной через эту прямую и ось общего импульса, в этом случае будет вырожденный. Если на эту систему действует слабое однородное поле по направлению этой прямой, то усредненное значение

функции возмущения λH_1 не зависит от такого азимута. Если теперь нет никакой другой вырожденной переменной невозмущенной системы, изменяющейся благодаря функции векового возмущения, как например, для атома водорода в электрическом поле (срав. § 37), то остается единственное вызванное внешним полем вековое движение прецессии общего импульса вращения вокруг направления поля с частотой

$$\nu_{\varphi} = \lambda \frac{\partial \bar{H}_1}{\partial J_{\varphi}}.$$

Таким образом, мы осуществили рассмотренный в предыдущем параграфе случай пространственного квантования. Точное движение отличается от описанного наложением малых колебаний, это — так называемая „псевдорегулярная прецессия“.

19. Квантовая теория волчка и применение ее к молекулярной модели

Выше мы исследовали (§ 12) движение двухатомных молекул, которые мы рассматривали как „ротаторы“. Займемся теперь изучением *многоатомных молекул*, рассматривая их в первом приближении, как твердые тела. При этом упомянутый выше случай двухатомных молекул (или, вообще, таких молекул, атомы которых находятся на одной прямой) получится, как предельный случай, и мы получим точное обоснование наших прежних результатов.

Конечно, рассмотрение молекул, как твердых тел, должно быть обосновано с точки зрения электронной теории; в действительности молекула представляет сложную систему, состоящую из большого числа ядер и электронов.

В самом деле, можно показать¹ с большим приближением, что ядра движутся подобно жестким системам, но общий импульс вращения молекул не равен импульсу вращения движения ядер, так как система электронов по отношению к ядрам сама обладает импульсом вращения, имеющего такой же порядок величины.

Так мы приходим к представлению о молекуле по Крамерсу и Паули, т. е. к тому, что адекватная модель молекулы не есть просто волчок, но что она представляет жесткое тело, в котором как-бы замуровано маховое колесо с крепкими подшипниками. На основании этих соображений рассмотрим сейчас теорию волчка с маховиком.

Пусть тело волчка вместе с массой маховика (ось симметрии должна быть расположена так, чтобы распределение массы во время вращения не изменялось) имеет главные моменты инерции A_x, A_y, A_z , оси которых одновременно представляют координаты x, y, z ; момент инерции маховика пусть равен A .

¹ M. Born u. W. Heisenberg: Ann. d. Physik., Bd. 74, S. 1, 1924.

Далее, α — единичный вектор по направлению оси маховика, ζ — угол поворота маховика вокруг своей оси и $\zeta = \omega$ — его угловая скорость. Обозначим вектор угловой скорости всего волчка через δ и для определения положения волчка используем эйлеровские углы ϑ, φ, ψ (ϑ и ψ — полюсное расстояние и азимут оси A_x , φ — угол между узловой линией и осью A_x).

Соотношения между производными от ϑ, φ и ψ и компонентами δ мы установили уже в (2) § 6. Вектор общего импульса вращения тела пусть будет \mathfrak{D} .

Компоненты общего импульса вращения слагаются из компонентов импульса вращения самого тела волчка плюс компонент импульса вращения маховика:

$$(1) \quad \begin{aligned} \mathfrak{D}_x &= A_x \delta_x + A \cdot \alpha_x \omega \\ \mathfrak{D}_y &= A_y \delta_y + A \cdot \alpha_y \omega \\ \mathfrak{D}_z &= A_z \delta_z + A \cdot \alpha_z \omega. \end{aligned}$$

Импульс вращения маховика вокруг его оси

$$(2) \quad \mathbf{Z} = A [\omega + (\delta \alpha)].$$

Посредством применения формул импульса вращения, мы получим здесь четыре уравнения движения. Одно из них определяет ориентацию импульса в пространстве и представляет собой уравнение Эйлера

$$\dot{\mathfrak{D}} = [\mathfrak{D}, \delta].$$

Импульс вращения маховика может быть изменен лишь вследствие взаимодействия с телом волчка посредством подшипников оси; следовательно, его изменение перпендикулярно к оси и компонент в направлении оси постоянный:

$$(3) \quad \mathbf{Z} = \text{const.}$$

Кинетическая энергия запишется

$$(4) \quad T = \frac{1}{2} [(\mathfrak{D} \delta) + \mathbf{Z} \omega];$$

подставляя сюда выражение (1), получим:

$$(5) \quad T = \frac{1}{2} \left[A_x \delta_x^2 + A_y \delta_y^2 + A_z \delta_z^2 + A \omega (\alpha \delta) + \omega \mathbf{Z} \right].$$

Чтобы получить энергию, как функцию компонентов импульса вращения, подставим в (5) значения $\delta_x, \delta_y, \delta_z$, определенные из (1)

$$T = \frac{1}{2} \left[\frac{\mathfrak{D}_x^2}{A_x} + \frac{\mathfrak{D}_y^2}{A_y} + \frac{\mathfrak{D}_z^2}{A_z} - A \omega \left(\frac{\alpha_x \mathfrak{D}_x}{A_x} + \frac{\alpha_y \mathfrak{D}_y}{A_y} + \frac{\alpha_z \mathfrak{D}_z}{A_z} \right) + \omega \mathbf{Z} \right].$$

ω определится из соотношения, получающегося вследствие установления связи между (δ а) и ω способом умножения уравнения (1) на $\frac{a_x}{A_x}$, $\frac{a_y}{A_y}$, $\frac{a_z}{A_z}$. Из этого и (2) следует:

$$\omega = \frac{\frac{Z}{A} - \frac{a_x \mathcal{D}_x}{A_x} - \frac{a_y \mathcal{D}_y}{A_y} - \frac{a_z \mathcal{D}_z}{A_z}}{1 - A \left(\frac{a_x^2}{A_x} + \frac{a_y^2}{A_y} + \frac{a_z^2}{A_z} \right)}$$

Следовательно, мы получим

$$(6) \quad T = \frac{1}{2} \left[\frac{\mathcal{D}_x^2}{A_x} + \frac{\mathcal{D}_y^2}{A_y} + \frac{\mathcal{D}_z^2}{A_z} + \frac{\left(\frac{Z}{A} - \frac{a_x \mathcal{D}_x}{A_x} - \frac{a_y \mathcal{D}_y}{A_y} - \frac{a_z \mathcal{D}_z}{A_z} \right)^2}{\frac{1}{A} - \frac{a_x^2}{A_x} - \frac{a_y^2}{A_y} - \frac{a_z^2}{A_z}} \right]$$

Кроме этого интеграла, у нас имеется еще теорема сохранения импульса вращения:

$$(7) \quad \mathcal{D}^2 = \mathcal{D}_x^2 + \mathcal{D}_y^2 + \mathcal{D}_z^2 = \text{const.}$$

Обзор общего характера движения можно произвести следующим образом:

Компоненты \mathcal{D} представляют координаты точки, в которой неизменная ось системы проходит сквозь сферу (7). Эта точка движется вдоль кривой пересечения сферы и эллипсоида (6), связанной неизменно с волчком.

Таким образом, в неподвижной пространственной координатной системе волчок производит периодическую нутацию, перекрывающуюся прецессией вокруг оси импульса вращения.

В случаях, где сфера касается эллипсоида, происходит движение вращения вокруг перманентной оси.

Чтобы можно было сформировать квантовые условия для движения, нам необходимо вернуться к координатам δ , φ , ψ и вычислить импульсы.

Предположим, что кинетическая энергия T с помощью соотношений (2) § 6

$$\begin{aligned} \delta_x &= \delta \cos \varphi + \psi \sin \delta \sin \varphi \\ \delta_y &= \delta \sin \varphi - \psi \sin \delta \cos \varphi \\ \delta_z &= \varphi + \psi \cos \delta \end{aligned}$$

записана, как функция δ , φ , ψ и их производных. Тогда для импульсов получим:

$$\begin{aligned} p_\delta &= \frac{\partial T}{\partial \dot{\delta}} = \frac{\partial T}{\partial \dot{\delta}_x} \cdot \frac{\partial \delta_x}{\partial \dot{\delta}} + \frac{\partial T}{\partial \dot{\delta}_y} \cdot \frac{\partial \delta_y}{\partial \dot{\delta}} + \frac{\partial T}{\partial \dot{\delta}_z} \cdot \frac{\partial \delta_z}{\partial \dot{\delta}} \\ p_\varphi &= \frac{\partial T}{\partial \dot{\varphi}} = \frac{\partial T}{\partial \dot{\delta}_x} \cdot \frac{\partial \delta_x}{\partial \dot{\varphi}} + \frac{\partial T}{\partial \dot{\delta}_y} \cdot \frac{\partial \delta_y}{\partial \dot{\varphi}} + \frac{\partial T}{\partial \dot{\delta}_z} \cdot \frac{\partial \delta_z}{\partial \dot{\varphi}} \end{aligned}$$

$$p_{\psi} = \frac{\partial T}{\partial \dot{\psi}} = \frac{\partial T}{\partial \dot{b}_x} \frac{\partial \dot{b}_x}{\partial \dot{\psi}} + \frac{\partial T}{\partial \dot{b}_y} \frac{\partial \dot{b}_y}{\partial \dot{\psi}} + \frac{\partial T}{\partial \dot{b}_z} \frac{\partial \dot{b}_z}{\partial \dot{\psi}}$$

$$p_{\zeta} = \frac{\partial T}{\partial \dot{\omega}}$$

Поскольку по (5) производные от T по b_x, b_y, b_z являются именно компонентами импульса вращения (1) $\mathfrak{D}_x, \mathfrak{D}_y, \mathfrak{D}_z$, имеем:

$$p_{\psi} = \mathfrak{D}_x \cos \varphi + \mathfrak{D}_y \sin \varphi$$

$$p_{\varphi} = \mathfrak{D}_x \sin \vartheta \sin \varphi - \mathfrak{D}_y \sin \vartheta \cos \varphi + \mathfrak{D}_z \cos \vartheta$$

$$p_{\varphi} = \mathfrak{D}_z$$

$$p_{\zeta} = Z$$

Так как постоянный импульс вращения может иметь в пространстве произвольное направление, то движение — вырожденное, и поэтому можно число степеней свободы понизить на 1. А именно, мы можем, не ограничивая общности, постоянную полярную ось в пространстве отложить по направлению \mathfrak{D} .

Тогда мы получим:

$$(8) \quad \begin{aligned} \mathfrak{D}_x &= D \sin \vartheta \sin \varphi \\ \mathfrak{D}_y &= -D \sin \vartheta \cos \varphi \\ \mathfrak{D}_z &= D \cos \vartheta \end{aligned}$$

и импульсы будут:

$$(9) \quad \begin{aligned} p_{\psi} &= 0 \\ p_{\varphi} &= D \\ p_{\varphi} &= D \cos \vartheta \\ p_{\zeta} &= Z. \end{aligned}$$

Поскольку для конечной точки \mathfrak{D} кривая движения предписана на эллипсоиде (6) и эта кривая обходится полностью в течение циклического изменения φ , то $\cos \vartheta$ можно определить однозначно, как функцию φ . Так мы приходим к заключению, что движение в координатах $\vartheta, \varphi, \zeta$ разделимо, и интегралы действия будут иметь вид:

$$\oint p_{\varphi} d\varphi = 2\pi D; \quad \oint p_{\varphi} d\varphi = D \oint \cos \vartheta d\varphi; \quad \oint p_{\zeta} d\zeta = 2\pi Z$$

и, следовательно, квантовые условия¹

$$(10) \quad \begin{aligned} D &= \frac{mh}{2\pi} \\ D \oint \cos \vartheta d\varphi &= n^* h \\ Z &= \frac{n_{\zeta} h}{2\pi}. \end{aligned}$$

¹ Квантовое число общего импульса вращения здесь мы не обозначаем буквой j , как это делали в общей теории, но заменяем ее через m , так как это обозначение употребляется для обозначения связи терм молекулярного спектра вращения (см. Ротатор § 12).

Второе квантовое условие можно интерпретировать наглядно следующим образом: поверхность, которую в отрицательном направлении обходит конец вектора \mathfrak{D} на сфере (7), равна

$$F = -\mathfrak{D}^2 \int \int \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = \mathfrak{D}^2 \int \int d \cos \vartheta \, d\varphi.$$

Выполняя интегрирование по ϑ и при условии, что контур, ограничивающий поверхность, не охватывает собой полярной оси, получаем:

$$F = \mathfrak{D}^2 \oint \cos \vartheta \, d\varphi = 2\pi D^2 \frac{n^*}{m}.$$

Если он охватывает положительную полярную ось, то

$$F = \mathfrak{D}^2 \oint (1 - \cos \vartheta) \, d\varphi = 2\pi D^2 \frac{m - n^*}{m}.$$

Если же он охватывает собой отрицательную полярную ось, то

$$F = \mathfrak{D}^2 \oint (1 + \cos \vartheta) \, d\varphi = 2\pi D^2 \frac{m + n^*}{m}$$

и если он замыкает собой две стороны полярной оси, то

$$F = \mathfrak{D}^2 \oint (2 - \cos \vartheta) \, d\varphi = 2\pi D^2 \frac{2m - n^*}{m}.$$

Во всех случаях отношение F к полуповерхности шара будет:

$$(11) \quad \frac{F}{2\pi D^2} = \frac{n}{m}.$$

где n — целое число, и мы можем второе квантовое условие формулировать следующим образом: отношение поверхности, вырезаемой вектором \mathfrak{D} на сфере (7) к поверхности полусферы, равно $\frac{n}{m}$; n может принимать значения $0, 1 \dots 2m$.

Применим теперь наши формулы для обыкновенного волчка без махового колеса¹.

Вместо (1), для компонентов импульса вращения мы получим

$$\mathfrak{D}_x = A_x \delta_x, \quad \mathfrak{D}_y = A_y \delta_y, \quad \mathfrak{D}_z = A_z \delta_z.$$

Уравнение энергии (5) переходит в уравнение

$$T = \frac{1}{2} [A_x \delta_x^2 + A_y \delta_y^2 + A_z \delta_z^2].$$

¹ См. F. Reiche, Physikal. Zeitschr., Bd. 19, S. 394, 1918.

Посредством подстановки компонентов импульса вращения, приходим к

$$(12) \quad T = \frac{1}{2} \left[\frac{\mathcal{D}_x^2}{A_x} + \frac{\mathcal{D}_y^2}{A_y} + \frac{\mathcal{D}_z^2}{A_z} \right].$$

Отложим опять постоянную полярную ось в пространстве в направлении общего импульса вращения; тогда вновь сохраняется соотношение (8), и мы имеем право написать

$$(13) \quad T = \frac{1}{2} D^2 \left[\sin^2 \vartheta \left(\frac{\sin^2 \varphi}{A_x} + \frac{\cos^2 \varphi}{A_y} \right) + \frac{\cos^2 \vartheta}{A_z} \right].$$

Получаем два квантовых условия

$$(14) \quad \oint p_\psi d\psi = 2\pi D = mh$$

$$\oint p_\varphi d\varphi = D \oint \cos \vartheta d\varphi = nh.$$

Во втором условии мы запишем $\cos \vartheta$ с помощью энергии $T = W$, как функцию φ . Из (13) следует

$$\cos^2 \vartheta = \frac{\frac{2W}{D^2} - \left(\frac{\sin^2 \varphi}{A_x} + \frac{\cos^2 \varphi}{A_y} \right)}{\frac{1}{A_z} - \left(\frac{\sin^2 \varphi}{A_x} + \frac{\cos^2 \varphi}{A_y} \right)}.$$

И второе квантовое условие будет:

$$(15) \quad \oint \sqrt{\frac{2W - D^2 \left(\frac{\sin^2 \varphi}{A_x} + \frac{\cos^2 \varphi}{A_y} \right)}{\frac{1}{A_z} - \left(\frac{\sin^2 \varphi}{A_x} + \frac{\cos^2 \varphi}{A_y} \right)}} d\varphi = nh.$$

Оно приводит, как видим, к эллиптическому интегралу, содержащему энергию W , как параметр.

Вычислить W , как функцию квантовых чисел m и n , явно невозможно, кроме случая наличия симметрии вращения ($A_x = A_y$), рассмотренного нами уже в (§ 6). В этом случае, когда $A_x = A_y$, энергия (13) переходит в

$$T = \frac{1}{2} D^2 \left(\frac{\sin^2 \vartheta}{A_x} + \frac{\cos^2 \vartheta}{A_z} \right)$$

φ — циклическая переменная и ϑ — постоянная.

Квантовые условия теперь:

$$D = \frac{mh}{2\pi}$$

$$D \cos \vartheta = \frac{nh}{2\pi}$$

и, следовательно, $\cos \vartheta = \frac{n}{m}$, т. е. мы имеем квантование по направлению, причем импульс вращения совершает прецессию не вокруг неизменной пространственной оси, а вокруг оси, неизменно связанной с телом фигурной оси. Энергия, как функция квантовых чисел, выразится:

$$(16) \quad W = \frac{h^2}{8\pi^2} \left[\frac{m^2}{A_x} + n^2 \left(\frac{1}{A_s} - \frac{1}{A_x} \right) \right].$$

Исследуя, каким образом координаты какой-либо точки волчка выражаются через циклические координаты ϕ и ψ , мы приходим к убеждению (конечные ряды Фурье), что в развертке ряда электрического момента, вообще, частоты ν_ϕ и ν_ψ появляются при коэффициентах 0 и ± 1 . Следовательно, квантовые числа n и m могут изменяться на 0 и ± 1 . Только в том случае, когда электрический момент не имеет компонента в направлении фигурной оси, переход $\Delta n = 0$ отпадает.

Применение уравнения энергии (16) к многоатомным молекулам приводит к многим системам полос спектра вращения, сдвинутых друг относительно друга на определенную величину.

Последовательность линий удовлетворяет той же формуле простейшего типа (ср. § 12).

Коснемся, кстати, вопроса, как с помощью предельного перехода можно из формулы волчка (16) получить формулу (1) § 12 для ротатора, и покажем, в какой степени применима формула ротатора к двухатомной молекуле.

Допустим, что имеется идеальный случай системы, состоящей из двух материальных точек, скрепленных неизменно жесткой связью; тогда в формуле волчка (16) $A_s = 0$ и вследствие того, что энергия остается конечной, n может принять только значение 0. Тогда для энергии мы получаем уже знакомую формулу ротатора (1) § 12

$$W = \frac{h^2}{8\pi^2 A_x} m^2.$$

Но, в действительности, в двухатомных молекулах кроме почти точечных ядер больших масс существует определенное число электронов, движущихся вокруг ядер и могущих иметь при некоторых обстоятельствах импульс относительно линии соединения ядер. В грубом приближении такую систему можно рассматривать, как волчок, момент инерции A_s которого вокруг ядерной оси мал по сравнению с моментом инерции A_x относительно перпендикулярной к ней прямой. При неизменной конфигурации n электронов, n следовательно, и второй член энергии (16) будут постоянными числами.

Таким образом мы получаем зависимость энергии от состояния вращения

$$(17) \quad W = W_{\text{влектр}} + \frac{h^2}{8\pi^2 A_x} m^2.$$

Во время квантового перехода, вообще говоря, изменяется n и вследствие этого изменяется энергия электронов $W_{\text{влектр}}$; кроме того m изменяется на 0 или ± 1 . Основываясь на этом, установим зависимость $W_{\text{влектр}}$ от квантовых чисел, и ввиду того, что представлять электроны как жесткий волчок, конечно, является очень рискованным, мы получим частоту, излучающуюся при переходе в следующем виде (если не принимать во внимание того, что $\Delta m = 0$ соответствующая частота $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\text{влектр}}$).

$$(18) \quad \begin{aligned} \tilde{\nu} &= \tilde{\nu}_{\text{влектр}} + \frac{h}{8\pi^2 A_x} \left[(m \pm 1)^2 - m^2 \right] \\ &= \tilde{\nu}_{\text{влектр}} + \frac{h}{4\pi^2 A_x} \left(\pm m + \frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

$W_{\text{влектр}}$ и, следовательно, $\tilde{\nu}_{\text{влектр}}$ благодаря незначительности A_x в (16) очень велики относительно члена, появляющегося вследствие вращения.

Так как последний обуславливает, как это было показано выше, линии в ультракрасной части, то спектр (18) смещен к области высоких частот, т. е. к видимой или к ультрафиолетовой области.

Таким образом мы имеем здесь самую простую формулу полос, соответствующую в грубом приближении наблюдаемым полосам.

Измеряя наблюдаемые расстояния между линиями, можно вычислить момент инерции A_x молекулы.

При переходе от уравнения энергии (17) к уравнению частот (18) было сделано предположение, что момент инерции A_x не изменяется при изменении конфигурации электронов. Если это предположение отбросить и допустить, что A_x переходит от $A_x^{(1)}$ к $A_x^{(2)}$, то для $\Delta m = \pm 1$ мы получаем частоты

$$(19) \quad \begin{aligned} \tilde{\nu} &= \tilde{\nu}_{\text{влектр}} + \frac{h}{8\pi^2 A_x^{(1)}} (m \pm 1)^2 - \frac{h}{8\pi^2 A_x^{(2)}} m^2 \\ &= a \pm bm + cm^2, \end{aligned}$$

где

$$(20) \quad \begin{aligned} a &= \tilde{\nu}_{\text{влектр}} + \frac{h}{8\pi^2 A_x^{(1)}} \\ b &= \frac{h}{4\pi^2 A_x^{(1)}} \\ c &= \frac{h}{8\pi^2} \left(\frac{1}{A_x^{(1)}} - \frac{1}{A_x^{(2)}} \right). \end{aligned}$$

Частоты (19) образуют как бы „положительную и отрицательную ветвь“ полос. Для $\Delta t = 0$ получается „нулевая ветвь“.

$$(21) \quad \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\text{электр}} + \frac{h}{8\pi^2} \left(\frac{1}{A_x^{(1)}} - \frac{1}{A_x^{(2)}} \right) m^2 = \tilde{\nu}_{\text{электр}} + cm^2.$$

Она исчезает, если электрический момент молекулы перпендикулярен к оси импульсов вращения.

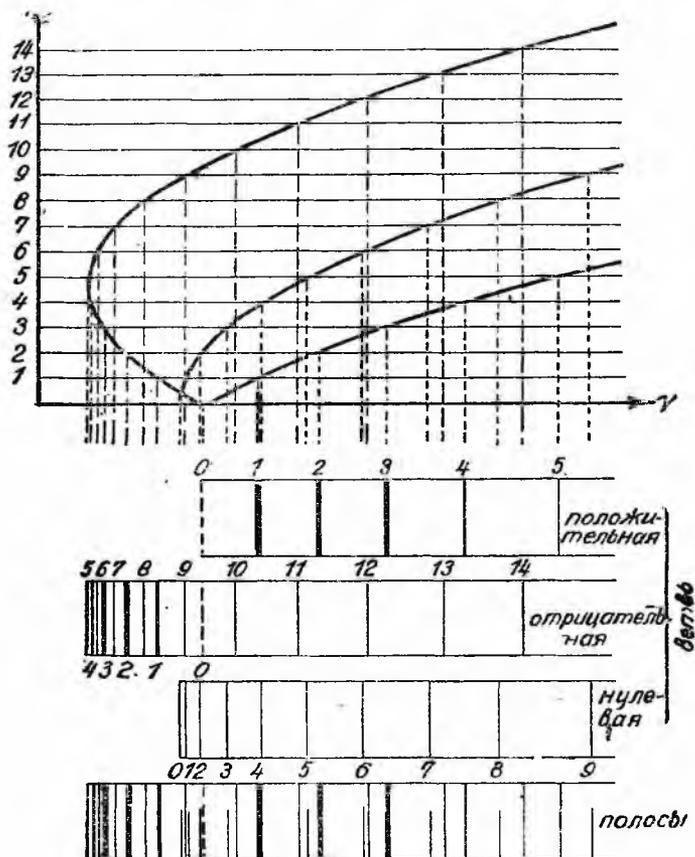


Рис. 8.

Мы получаем распределение линий по трем разветвлениям графическим путем, начертив три параболы (19) (со знаками + и —) и (21) и опустив при этом перпендикуляр с точек целых чисел m на ось $\tilde{\nu}^1$. Одна из ветвей (19) над осью $\tilde{\nu}$ проходит два раза и, в месте поворота „головы полос“, линии сгущаются (имея конечную густоту). Линия, где встречаются положительная и отрицательная ветви, называется $m=0$ „нулевой линией“. Чтобы

¹ Cp. A. Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien*, S. 522, 1922.

вычислить по эмпирически найденной полосе момент инерции, необходимо знать b и, кроме того, где лежит нулевая линия полосы. По положению нулевой ветви можно судить о положении нулевой линии. При отсутствии нулевой ветви приведенных здесь свойств полос недостаточно для решения этого вопроса. Однако, оказывается, что интенсивности распределяются симметрично по обеим сторонам нулевой линии и сама нулевая линия обладает интенсивностью, равной нулю.

Применяя модель волчка с маховиком к молекулам, Крамерс и Паули пытались объяснить выпадение нулевой линии и одновременно дать теорию полос молекул, обладающих произвольно расположенным импульсом электронов. При этом тело волчка играет роль системы ядер (их рассматривают жесткими), а маховик — роль импульса электронов.

Ввиду того, что в молекулах размеры электронных путей величины порядка ядерных расстояний и масса электронов мала относительно ядерной массы, — A является по сравнению с A_x , A_y и A_z малой величиной. Далее, квантовые условия требуют, чтобы электронный импульс Z имел величину того же порядка, что и общий импульс D .

Развернем теперь T в ряд по степеням A , ограничиваясь вторым членом

$$T = \frac{Z^2}{2A} + \frac{1}{2} \left[\frac{1}{A_x} (\mathfrak{D}_x - Z\alpha_x)^2 + \frac{1}{A_y} (\mathfrak{D}_y - Z\alpha_y)^2 + \frac{1}{A_z} (\mathfrak{D}_z - Z\alpha_z)^2 \right].$$

В этом выражении первый член есть постоянная величина (энергия движения электронов); второй член

$$(22) \quad E = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{A_x} (\mathfrak{D}_x - Z\alpha_x)^2 + \dots \right]$$

представляет энергию волчкового движения молекул.

Стационарные движения получаются при замене общего импульса вращения (\mathfrak{D}) через $\frac{mh}{2\pi}$, выбирая одновременно значение E так, чтобы эллипсоид (22) с центром $Z\alpha$ вырезывал на сфере $\mathfrak{D} = \text{const}$ поверхность, отношение которой к поверхности полусферы выражается отношением $\frac{n}{m}$. К вопросу о значении Z и о том, подчинена ли эта величина квантовому условию, мы еще вернемся ниже. В случае двухатомных молекул ось Z мы будем отлагать по линии соединения ядер и ось x — в плоскости, определяющейся линией соединения ядер и импульсом электронов, вследствие чего $\alpha = 0$, A_x будет мало по сравнению с A_y и A_z (в отношении массы электронов и ядер) и (с таким же приближением) $A_x = A_y$. Эллипсоид (22) вырождается в плоскую круговую шайбу, параллельную плоскости (x, y) с координатами центра $Z\alpha_x, 0, Z\alpha_z$.

Кривая пересечения эллипсоида со сферой охватывает поверхность, длина которой по направлению z относится к радиусу сферы, как $\sqrt{\frac{A_z}{A_x}}$. По этой причине для не очень большого значения общего импульса вращения квантовое число допустимо лишь равным нулю $n=0$, а это означает, что поверхность эллипсоида касается поверхности сферы.

Если изменять E от 0 до ∞ , то такое прикосновение наступает два раза, и при том безразлично, находится ли центр эллипсоида внутри сферы или снаружи сферы. Из двух соответствующих форм движения устойчивым является движение для малых E , так как только при малом увеличении E кривая, вырезанная на сфере, замыкает собой точку прикосновения, т. е. движение остается вблизи стационарного движения.

Точка касания должна находиться на плоскости, проходящей через центр эллипсоида и ядерной оси, из чего следует $\mathfrak{D}_y=0$. Из соотношения

$$\mathfrak{D}_x : \mathfrak{D}_z = \frac{\mathfrak{D}_x - a_x Z}{A_x} : \frac{\mathfrak{D}_z - a_z Z}{A_z},$$

выражающего тот факт, что нормали сферы и эллипсоида в точке соприкосновения совпадают, можно заключить, что отношение

$$\frac{\mathfrak{D}_z - a_z Z}{\mathfrak{D}_x}$$

величина порядка $\frac{A_z}{A_x}$. По этой причине, в выражении энергии (22) мы можем пренебречь третьим членом и получим

$$E = \frac{1}{2A_x} (\mathfrak{D}_x - a_x Z)^2.$$

Из рисунка 9, видно, что E можно записать еще

$$E = \frac{1}{2A_x} (\sqrt{\mathfrak{D}^2 - a_z^2 Z^2} - a_x Z)^2.$$

Вводя квантовое число и величины ξ и ζ посредством

$$Z a_x = \frac{\xi h}{2\pi}, \quad Z a_z = \frac{\zeta h}{2\pi}$$

имеем

$$(23) \quad E = \frac{h^2}{8\pi^2 A_x} (\sqrt{m^2 - \zeta^2} - \xi)^2.$$

Это есть обобщение формулы энергии простого ротатора; оно получается при условии, если $\xi = \zeta = 0$.

Если импульс электронов совпадает с направлением соединения ядер ($\xi=0$), то

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 A_x} (m^2 - \zeta^2).$$

Эта формула совпадает с формулой для симметричного волчка (16) при том условии, если в ней отбросить член, пропорциональный $\frac{1}{A_x}$ (как энергию электронов), и положить ζ равным n .

С целью объяснения наблюдаемого факта, именно факта выпадения одной линии в системе эквидистанционных линий полос, Крамерс, Кратцер¹ и Паули² использовали общую формулу (23) разными приемами и разными способами.

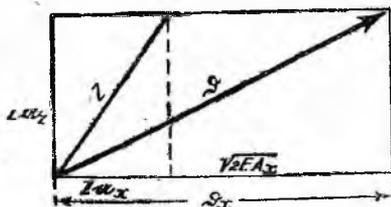


Рис. 9.

Нужно предположить, что в этом месте стыкаются положительная и отрицательная ветви полосы, подтверждением чего является симметрическое распределение интенсивности и известные нарушения равномерности по обеим сторонам „нулевой линии“.

Кратцер использовал формулу (23) на случай, когда $\zeta=0$, т. е. импульс электронов перпендикулярен линии соединения ядер. Он получил из формулы

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 A_x} (m - \xi)^2$$

частоту, излучающую при переходе $m+1 \rightarrow m$ (конфигурация электронов сохранялась), а именно:

$$(24) \quad \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\text{электр}} + \frac{h}{4\pi^2 A_x} \left(m - \xi + \frac{1}{2} \right)$$

и частоту, соответствующую переходу $m \rightarrow m+1$

$$(25) \quad \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\text{электр}} - \frac{h}{4\pi^2 A_x} \left(m - \xi + \frac{1}{2} \right).$$

Итак, положительная и отрицательная ветвь состоят из эквидистанционных линий, начинающихся, вообще говоря, в различ-

¹ A. Kratzer, Sitz-Ber. Bayr. Akad. Math.-phys. Kl. 1922, S. 107, § 3.

² H. A. Kramers und W. Pauli jr, Zeitschr. f. Physik, Bd. 13, S. 351, 1923.

ных местах; положительная начинается при $\frac{1}{2} - \xi$, отрицательная при $-\left(\frac{1}{2} - \xi\right)$.

Полагая $\xi = \frac{1}{2}$ и рассматривая состояние $m=0$, Кратцер получил величину расстояния между двумя ветвями, равную двойной ширине обыкновенных расстояний между линиями.

Крамерс и Паули показали, что это имеет место в том случае, если ζ не исчезает. Тогда $m \geq \zeta$ и развертка в ряд E по $\frac{1}{m}$

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 A_x} \left[(m - \xi)^2 + \zeta^2 + \frac{\zeta^2 \xi}{m} + \dots \right]$$

остаётся для малых m (кроме $m=0$) в силе. Пренебрегая членом $\frac{\zeta^2 \xi}{m}$, получаем равные частоты (24) и (25), аналогично прежнему и, следовательно, в случае $\xi = \frac{1}{2}$ — правильную величину ширины пробела.

Значение $\xi = \frac{1}{2}$ войдет в формулу состояния, если импульс электронов будет равен $\frac{h}{2\pi}$, составляя при этом с линией соединения ядер угол 30° .

Это допущение приводит к затруднениям при истолковании интенсивностей по принципу соответственности¹. На этом основании Крамерс и Паули вновь возвращаются к предположению $\xi = \frac{1}{2}$, $\zeta = 0$, т. е. к электронному импульсу (с „половинным“ квантовым числом), перпендикулярному к линии соединения ядер.

§ 20. Связь между вращением и колебанием в двухатомных молекулах

До сих пор мы руководились предположением, что существующие связи между атомами, принадлежащими одной молекуле, весьма крепкие; но в действительности это не так просто; напротив, атомы колеблются друг относительно друга, — совершают малые колебания.

Наша задача состоит в том, чтобы установить, какое влияние

¹ Кроме того, затруднения состоят в том, что электронный импульс, не параллельный линии соединения ядер, возможен только при известном вырождении движения электронов. (M. Born und W. Heisenberg. *Ann. d. Physik*, Bd 74, S. 1. 1924) W. Pauli сообщает, что точное исследование этих вырожденных приводит только к параллельным и перпендикулярным положениям электронного импульса.

оказывают эти колебания на энергию, а, следовательно, и на частоту испускаемого или абсорбируемого света.

Действительная природа сил, удерживающая молекулу, как систему, определяется необыкновенно сложным образом, самым ее строением, именно ядерно-электронным строением. Здесь мы сделаем предположение, что атомы можно рассматривать, как силовые центры, взаимодействующие друг с другом с силами, зависящими только от расстояния. Можно показать, что построенные на этом результаты дают достаточное приближение к действительности.¹ Что касается электронного импульса в одноатомных молекулах, то в предыдущих параграфах мы видели, что он не влияет на движение вращения ядер и обуславливает появление одного аддитивного члена в выражении энергии, при условии, если сам импульс совпадает с направлением линии соединения ядер. Очевидно, картина не изменится, если ядра будут колебаться в этом направлении. Мы ограничимся при нашем дальнейшем рассмотрении пока этим случаем.

Итак, рассмотрим двухатомную молекулу, состоящую из двух материальных точек, m_1 и m_2 , находящихся на расстоянии r друг от друга и обладающих потенциальной энергией $U(r)$.

Можно показать, в самом общем случае, что такую проблему двух тел можно свести к проблеме одного тела. Выберем центр тяжести наших материальных точек за полюс координат O и определим линию, соединяющую m_1 и m_2 через полярные координаты ϑ , φ . Если теперь r_1 и r_2 — расстояния материальных точек от O , то их полярные координаты будут r_1 , ϑ , φ и r_2 , $\pi - \vartheta$, $\pi + \varphi$; далее, заметим, что $r_1 + r_2 = r$. Функция Гамильтона запишется:

$$H = \frac{m_1}{2} (\dot{r}_1^2 + r_1^2 \dot{\vartheta}^2 + r_1^2 \dot{\varphi}^2 \sin^2 \vartheta) + \frac{m_2}{2} (\dot{r}_2^2 + r_2^2 \dot{\vartheta}^2 + r_2^2 \dot{\varphi}^2 \sin^2 \vartheta) + U(r) = \\ = \frac{1}{2} (m_1 \dot{r}_1^2 + m_2 \dot{r}_2^2) + \frac{1}{2} (m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2) (\dot{\vartheta}^2 + \dot{\varphi}^2 \sin^2 \vartheta) + U(r).$$

На основании теоремы о центре тяжести можно написать:

$$m_1 r_1 = m_2 r_2$$

и, следовательно,

$$r_1 = \frac{m_2 r}{m_1 + m_2}; \quad r_2 = \frac{m_1 r}{m_1 + m_2}.$$

Подставим эти значения в выражение

$$(1) \quad H = \frac{\mu}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\vartheta}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2 \sin^2 \vartheta) + U(r),$$

¹ М. Воги и W. Heisenberg, Ann. d. Physik, Bd. 74, S. 1, 1924.

где, полагаем

$$(2) \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}.$$

Выражение (1) представляет как раз функцию Гамильтона для движения материальной точки с массой μ под влиянием центральной силы, расстояние от которой к нашей точке равно r . Эту проблему мы будем рассматривать с еще более общей точки зрения ниже, а здесь только остановимся на факте, имеющем место в молекулах—факте существования положения равновесия¹. Он выражается в том, что существует расстояние r_0 , для которого $U(r)$ имеет минимум, т. е.

$$(3) \quad U_0' = 0, \quad U_0'' > 0,$$

где индекс 0 обозначает (и далее будет обозначать), что $r = r_0$.

Возможное состояние движения системы может быть таким, когда вся система вращается вокруг неизменной, находящейся в пространстве оси, проходящей через центр тяжести масс и перпендикулярной к линии соединения этих масс (ядерная ось).

Вращение происходит с постоянной угловой скоростью $\dot{\varphi}_0$ и постоянным расстоянием между ядрами \bar{r} .

Далее, имеем

$$(4) \quad \mu \bar{r} \dot{\varphi}_0^2 = \bar{U}'.$$

Здесь черта обозначает так же, как это будет впоследствии, то, что

$$\bar{r} = \bar{r}.$$

Это состояние движения мы примем за исходное положение для наших дальнейших исследований малых колебаний. Пусть расстояние \bar{r} увеличено на приращение пути x : $r = \bar{r} + x$. Развернем функцию Гамильтона в ряд, по степеням x , считая ее зависящей от x , φ и соответствующих импульсов, т. е.

$$H = \frac{\mu}{2} [\dot{x}^2 + (\bar{r} + x)^2 \dot{\varphi}^2] + U(\bar{r} + x).$$

Импульс, соответствующий φ

$$p = \mu \cdot (\bar{r} + x)^2 \dot{\varphi}$$

постоянный, так как φ — циклическая и совпадает с импульсом вращения.

Таким образом (для $x = 0$)

$$(5) \quad p = \mu \bar{r}^2 \dot{\varphi}_0.$$

¹ M. Born und E. Hückel, Physikal., Zeitschr., Bd. 24, S. 1., 1923; s. auch A. Kratzer, Zeitschr. f. Physik., Bd. 3, S. 239 u. 460, 1920.

Импульс, соответствующий x

$$p_x = \mu \dot{x}.$$

Теперь имеем

$$(6) \quad H = \frac{p^2}{2\mu} \frac{1}{(r+x)^2} + \frac{p_x^2}{2\mu} + U(\bar{r} + x).$$

Развернем по степеням x

$$H = \left[\frac{p^2}{2\mu r^2} + \bar{U} \right] + \frac{p_x^2}{2\mu} + \left[-\frac{p^2}{\mu r^3} + \bar{U}' \right] x + \left[3 \frac{p^2}{2\mu r^4} + \frac{1}{2!} \bar{U}'' \right] x^2 + \\ + \left[-4 \frac{p^2}{2\mu r^5} + \frac{1}{3!} \bar{U}''' \right] x^3 + \left[5 \frac{p^2}{2\mu r^6} + \frac{1}{4!} \bar{U}^{(4)} \right] x^4 + \dots$$

Ввиду (4) и (5), множитель при x исчезает:

$$(7) \quad \frac{p^2}{\mu r^3} = \bar{U}'.$$

Функция Гамильтона, наконец, примет форму:

$$(8) \quad H = W_0 + \frac{p_x^2}{2\mu} + \frac{\mu}{2} \omega^2 x^2 + ax^3 + bx^4 + \dots,$$

где

$$W_0 = \frac{p^2}{2\mu r^2} + \bar{U}$$

$$(9) \quad \omega^2 = (2\pi\nu)^2 = \frac{1}{\mu} \left[3 \frac{p^2}{\mu r^4} + \bar{U}'' \right]$$

$$a = -4 \frac{p^2}{2\mu r^5} + \frac{1}{3!} \bar{U}'''$$

.

Этим мы свели проблему к проблеме негармонического осциллятора, разобранным нами в § 12.

Если ввести теперь угловую переменную и переменную действия, то необходимо положить

$$J = 2\pi p;$$

введем вместо x и p_x способом, приведенным в разделе о гармоническом осцилляторе переменных, w_x и J_x .

Ограничиваясь (8) членом x^3 , получаем

$$(10) \quad H = W_0(J) + J_x \nu(J) + J_x^2 \alpha(J),$$

приняв предварительно для сокращения записи

$$a = - \frac{15 a^2 v^2}{4 (2 \pi \nu)^6 \mu^3}.$$

Функции $W_0(J)$ и $\nu(J)$ находятся очень просто: из (7) вычисляют r , как функцию от p или J и подставляют в (9). Чтобы их вычислить до конца, необходимо, конечно, знать точно $U(r)$. Но если ограничиться малыми скоростями вращения, при которых отклонение $r - r_0 = r_1$, вызываемое центробежной силой, мало по сравнению с r_0 , то можно притти к цели посредством развертки в ряд. Тогда уравнение (7) в первом приближении запишется

$$\frac{J^2}{4 \pi^2 \mu} = r^3 \overline{U'} = r_1 \left[\frac{d}{dr} (r^3 U') \right]_{r=r_0} = r_1 r_0^3 U_0''$$

Из этого получаем

$$r_1 = \frac{J^2}{4 \pi^2 \mu} \frac{1}{r_0^3 U_0''}$$

Далее,

$$W_0 = \frac{J^2}{8 \pi^2 \mu (r_0 + r_1)^2} + U(r_0 + r_1) = \frac{J^2}{8 \pi^2 \mu r_0^2} + U_0 + \dots$$

$$v^2 = \frac{1}{4 \pi^2 \mu} \left[3 \frac{J^2}{4 \pi^2 \mu (r_0 + r_1)^4} + U''(r_0 + r_1) \right] =$$

$$= \frac{1}{4 \pi^2 \mu} \left[\frac{3J}{4 \pi^2 \mu r_0^4} + U''_0 + \frac{J^2 U_0'''}{4 \pi^2 \mu r_0^3 U_0''} + \dots \right].$$

Таким образом

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{U_0''}{\mu}} \left[1 + \frac{J^2}{8 \pi^2 \mu U_0''} \left(\frac{3}{r_0^4} + \frac{U_0'''}{r_0^3 U_0''} \right) + \dots \right] = \nu_0 + \nu_1 J^2 + \dots$$

Точно также α можно развернуть в виде

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 J^2 + \dots$$

При этом мы отбросили все члены, содержащие J^2 выше первого порядка. Теперь энергия, как функция переменных действия, представится

$$(11) \quad W = H = U_0 + \frac{J^2}{8 \pi^2 A} + J_x \nu(J) + J_x^2 \alpha(J) + \dots,$$

где $A = \mu r_0^2$ обозначает момент инерции при отсутствии вращения, и ν и α имеют вышеприведенные значения. Пренебрегая членами с J_x^2 и $J_x J^2$, следовательно, пренебрегая агармоничностью и зависимостью ν от J , мы видим, что энергия разлагается на две части— на часть, обусловленную вращением, и часть, происходящую

только от колебания. В первом приближении получается некоторая зависимость частоты колебания от квантового числа вращения и агармонического характера колебания. Благодаря нашему методу исследования, возможно также вычислить в высшем приближении энергию, зависящую от высших степеней J и J_x .

Применим полученные результаты к спектру двухатомных молекул. В стационарных состояниях молекулы обладают энергией:

$$(12) \quad W = U_0 + \frac{h^2 m^2}{8 \pi^2 A} + h n (\nu_0 + \beta m^2) + h^2 \alpha_0 n^2 + \dots,$$

где m обозначает квантовое число вращения и n — квантовое число колебания.

Переходу вида

$$\begin{aligned} n_1 &\rightarrow n_2 \\ m \pm 1 &\rightarrow m \end{aligned}$$

соответствует частота

$$(13) \quad \tilde{\nu} = \frac{h}{8 \pi^2 A} [(m \pm 1)^2 - m^2] + \beta [n_1 (m \pm 1)^2 - n_2 m^2] + \nu_0 (n_1 - n_2) + h \alpha_0 (n_1^2 - n_2^2).$$

При определенных значениях n_1 и n_2 это дает в первую очередь полосу с ветвями (где возможно появление и нулевой ветви):

$$(14) \quad \tilde{\nu} = a \pm b m + c m^2,$$

где a , b и c имеют несколько другое значение, чем в (20) § 19. Сдвинутые относительно нулевых линий этих полос на

$$\frac{h}{8 \pi^2 A} + \beta n_1$$

расположены частоты осциллятора

$$(15) \quad \tilde{\nu} = \nu_0 (n_1 - n_2) + h \alpha_0 (n_1^2 - n_2^2).$$

Таким образом мы получили *систему полос*, распадающуюся соответственно разновидности значений n_1 и n_2 на отдельные полосы.

Положение отдельных полос в системе определяется по (15) в то время, как формула (14) дает закон линий в отдельных полосах. Такой тип спектров, которые мы описали здесь, представляют *ультра-красные спектры галогено-водородов*¹. Эти спектры состоят из отдельных „двойных полос“, т. е. приблизительно, из последовательности эквидистанционных линий,

¹ Измерения по E. S. Imes, *Astrophys. Journ*, Bd. 50, S. 251, 1919. Здесь приведенное теоретическое истолкование по A. Kratger, *Zeitschr. f. Physik*, Bd. 3 S. 289, 1920.

расположенных симметрично относительно пробела. Этот пробел мы считаем нулевой линией (он упомянут в § 19). Какой-либо изгиб одной из ветвей здесь невозможно ничем обнаружить. Частоты вращения HCl расположены в местах $\tilde{\nu} = 2877$ и $\tilde{\nu} = 5657$ (в „волновых числах“, т. е. числах волн на 1 см). Соответствующие полосы появляются при обыкновенных температурах в абсорбции.

Следовательно, они соответствуют скачку квантового числа колебания, при котором начальное состояние обладало таким малым запасом энергии, при котором полосы при обыкновенной температуре появлялись отчетливыми группами, но это соответствует состоянию колебания $n_2 = 0$. Поэтому мы истолковываем две наблюдаемых полосы, как два перехода

$$n = 0 \rightarrow 1$$

$$n = 0 \rightarrow 2.$$

Вторая полоса расположена не точно возле двойного числа колебаний первой полосы, как это требуется теоретически по

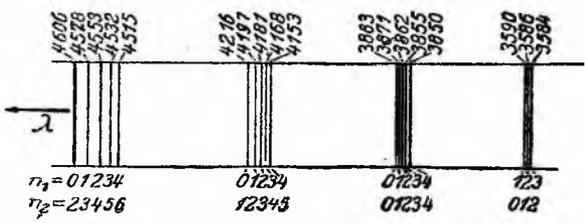


Рис. 10.

формуле (15) $\tilde{\nu} = \nu_0 n_1 + h a_0 n_1^2$. К изменению квантового числа вращения и колебания может присоединиться еще изменение конфигурации электронов молекул.

Одному переходу между двумя стационарными состояниями, обладающими энергиями

$$W^{(1)} = W_0^{(1)} + \frac{h^2 m_1^2}{8\pi^2 A_1} + h n_1 (\nu_{01} + \beta_1 m_1^2) + h^2 a_{01} n_1^2 + \dots$$

$$W^{(2)} = W_0^{(2)} + \frac{h^2 m_2^2}{8\pi^2 A_2} + h n_2 (\nu_{02} + \beta_2 m_2^2) + h^2 a_{02} n_2^2 + \dots,$$

соответствует и одна линия

(16)
$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{эл} + \tilde{\nu}_{кол} + \tilde{\nu}_{вращ}$$

причем

(17)
$$\tilde{\nu}_{кол} = \nu_{01} n_1 - \nu_{02} n_2 + h a_{01} n_1^2 - h a_{02} n_2^2$$

(18)
$$\tilde{\nu}_{вращ} = a \pm b m + c m^2, \quad \tilde{\nu}_{вращ} = a' + c m^2.$$

В общем мы получаем систему полос, отдельные полосы которой построены описанным в § 19 образом и расположены по закону (17). В немного другой форме записи этот закон имеет вид

$$\tilde{\nu}_{\text{кол}} = (n_1 - n_2) \nu_{01} + n_2 (\nu_{01} - \nu_{02}) + h (\alpha_{01} n_1^2 - \alpha_{02} n_2^2).$$

Ввиду того, что вообще ν_{01} и ν_{02} одного и того же порядка и их разница мала по сравнению с ними, первый член является самым существенным. Он определяет положение „группы полос“ во всей системе полос, и, следовательно, одна группа содержит все полосы, где n изменяется на одно и то же значение.

Следующий член определяет отдельные полосы внутри групп, соответственно их квантовому числу.

Прекрасный пример системы полос представляют фиолетовые полосы циана¹.

На рисунке 10 показано расположение нулевых линий и длин их волн, первая строчка внизу обозначает квантовое число колебаний в начальном состоянии, вторая—тоже самое в конечном состоянии².

¹ Теоретическое истолкование А. Кратцер, *Physikal. Zeitschr.*, Bd. 22, S. 552 1921; *Ann. d. Physik*, Bd. 67, S. 127, 1922.

² По А. Кратцер, а. а. О.

СИСТЕМЫ С ОДНИМ ОПТИЧЕСКИМ ЭЛЕКТРОНОМ

§ 21. Движение в центральном поле

Применения принципов квантовой механики, выведенных в первой главе, сильно ограничиваются тем фактом, что все эти принципы относятся к многопериодическим системам. Первый пример, разобранный Бором, а именно системы, состоящие из одного электрона и одного ядра (водородный атом и ему подобные ионы He^+ , Li^{++} и т. д.) удовлетворял предположению периодичности. Но для других атомов, при исследовании свойств периодичности движения, появляются затруднения такого характера, как затруднения в проблеме большого числа тел в астрономии. Здесь, следовательно, могут помочь лишь приближенные вычисления. Бор показал, что большое число свойств атома, особенно тех, которые изучаются с помощью спектров, можно легко понять, приняв предположение, что в стационарных состояниях играет особенную роль один электрон, *оптический* электрон. Эти состояния должны отличаться главным образом тем, что светящийся электрон движется по траектории, которая в худшем случае частично находится далеко от остова и поэтому на остов атома влияет незначительно.

По этой причине мы будем всегда говорить о *стационарных путях оптического электрона*, если при этом не будут приниматься во внимание процессы, происходящие в остове атома. Тогда спектр атома будет соответствовать переходам светящегося электрона из одной стационарной орбиты на другую. Это предположение включает то, что движение внешнего электрона — движение периодическое и что во время пересечения остова электроном он не теряет и не приобретает никакой энергии. Движения такого рода по классической механике вполне возможны и распространены; необходимое требование при этом, чтобы движения электронов остова происходили так, чтобы энергия их после каждого периода внешнего электрона оставалась той же самой.

Оно выполнимо только при условии вполне строгого периодического решения проблемы большого числа тел.

Ввиду того, что с помощью таких стационарных орбит оптического электрона поразительно просто объясняется целый ряд опытов, то казалось бы, что здесь речь идет об общем процессе, трудно объяснимом многочисленными обыкновенными формами движения. Более того, оказалось, что здесь дело идет о несоответственности классической механики, которая подтверждается опытами Франка. С ударами электронов в обоих случаях обмен энергией между электроном и атомом или остовом атома ограничен таким же образом, как и в случае привычного обмена между атомом и излучением. Мы не можем заблаговременно выразить этот не механический процесс математическим языком. Необходимо предварительно создать модель атома, которая соответствовала бы действительному атому хотя бы в главных чертах, а именно, чтобы отсутствовал обмен энергии между остовом и электроном и чтобы к энергии были применимы принципы квантовой теории, выведенные во второй главе. Простейшим предположением будет служить то, что остов действует на оптический электрон подобно центрально симметричному силовому полю.

Исходя из этого предположения, исследуем движение материальной точки в центральном поле.

Движение в поле кулоновских сил, как мы имели при водородном атоме, получается из наших результатов при некоторых условиях. Для вычисления безразлично, будем ли мы решать задачу, как проблему одного тела или как проблему двух тел. В первом случае мы имеем один силовой центр и потенциал сил поля есть функция $U(r)$ расстояния от центра. Во втором случае мы имеем две массы, потенциальная энергия $U(r)$ которых зависит только от их расстояния; они движутся вокруг общего центра тяжести.

Как это мы показали в § 20, функция Гамильтона в полярных координатах точно равна той функции, которую имела бы в случае проблемы одного тела масса μ движущегося тела с расстоянием от центра r . Величина μ тогда определялась с помощью уравнения (2) § 20.

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}.$$

Наши дальнейшие уравнения допускают как ту, так и другую постановку вопроса. Введем пространственные полярные координаты r, ϑ, φ . Используя канонические преобразования (13) § 7, сводящие прямоугольные координаты к полярным, мы получаем для кинетической энергии

$$T = \frac{1}{2\mu} \left(p_r^2 + \frac{p_{\vartheta}^2}{r^2} + \frac{p_{\varphi}^2}{r^2 \sin^2 \vartheta} \right),$$

где $p_r, p_\vartheta, p_\varphi$ — сопряженные импульсы относительно r, ϑ, φ .
То же выражение мы получаем, если из

$$T = \frac{\mu}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\vartheta}^2 + r^2 \sin^2 \vartheta \dot{\varphi}^2)$$

вычислим импульсы:

$$p_r = \mu \dot{r}$$

$$p_\vartheta = \mu r^2 \dot{\vartheta}$$

$$p_\varphi = \mu r^2 \sin^2 \vartheta \dot{\varphi}$$

и выразим через их $\dot{r}, \dot{\vartheta}, \dot{\varphi}$.

Из функции Гамильтона

$$(1) \quad H = \frac{1}{2\mu} \left(p_r^2 + \frac{p_\vartheta^2}{r^2} + \frac{p_\varphi^2}{r^2 \sin^2 \vartheta} \right) + U(r)$$

следует, что r, ϑ, φ — разделимые переменные.

Положим:

$$(2) \quad S = S_r(r) + S_\vartheta(\vartheta) + S_\varphi(\varphi)$$

тогда дифференциальное уравнение Гамильтона-Якоби

$$\left(\frac{\partial S}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta} \right)^2 + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \left(\frac{\partial S}{\partial \varphi} \right)^2 + 2\mu [U(r) - W] = 0$$

распадается на три обыкновенных дифференциальных уравнения:

$$\frac{dS_\varphi}{d\varphi} = \alpha_\varphi, \quad \left(\frac{dS_\vartheta}{d\vartheta} \right)^2 + \frac{\alpha_\varphi^2}{\sin^2 \vartheta} = \alpha_\vartheta^2, \quad \left(\frac{dS_r}{dr} \right)^2 + \frac{\alpha_\vartheta^2}{r^2} + 2\mu [U(r) - W] = 0,$$

решающихся относительно производных по S :

$$(3) \quad \frac{dS_r}{dr} = p_r = \sqrt{2\mu [W - U(r)] - \frac{\alpha_\vartheta^2}{r^2}}$$

$$\frac{dS_\vartheta}{d\vartheta} = p_\vartheta = \sqrt{\alpha_\vartheta^2 - \frac{\alpha_\varphi^2}{\sin^2 \vartheta}}; \quad \frac{dS_\varphi}{d\varphi} = p_\varphi = \alpha_\varphi.$$

Из трех постоянных интегрирования W обозначает энергию;

$$\alpha_\varphi = p_\varphi = \mu r^2 \sin^2 \vartheta \dot{\varphi}$$

есть импульс вращения вокруг полярной оси и

$$\alpha_\vartheta = \sqrt{p_\vartheta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \vartheta}} = \mu r \sqrt{(r\dot{\vartheta})^2 + (r \sin \vartheta \dot{\varphi})^2} = \mu |[\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}]|$$

представляет значение общего импульса вращения.

Ввиду того, что направление импульса вращения постоянное (как вообще в системе, находящейся под влиянием только внутренних сил) траектория движения — плоская, и нормаль плоскости траектории параллельна вектору импульса вращения. Наклон i плоскости траектории к плоскости (r, φ) определяется из отношения

$$\alpha_{\varphi} = \alpha_{\theta} \cos i.$$

Исследуем сперва *общий характер движения*, после чего определим *энергию как функцию переменных действия* для случая периодического движения и, наконец, рассмотрим *процесс движения*.

Координата φ представляет циклическую координату, а координата ϑ производит либрационное или ограниченное движение в интервале, симметричном относительно значения $\frac{\pi}{2}$, пределы которого определяются с помощью нулевых мест подрадикальных выражений в формуле для p_{ϑ} , а именно:

$$\sin \vartheta = \pm \frac{\alpha_{\varphi}}{\alpha_{\theta}} = \pm \cos i.$$

Далее, характер движения зависит существенным образом от соотношения подрадикальных выражений в уравнении для p_r

$$F(r) = 2\mu [W - U(r)] - \frac{\alpha_{\theta}^2}{r^2}.$$

Проанализируем возможные при этом случаи, предполагая, что $U(r)$ — монотонная функция, r нормированная так, что для $r = \infty$ она исчезает.

1 случай. В отталкивающем центральном поле $U(r)$ — положительна. Чтобы, вообще, существовали только положительные значения $F(r)$, необходимо, чтобы W всегда было положительным. Тогда $F(r)$ будет оставаться положительной для большого r и с уменьшением r будет сама монотонно уменьшаться; для малых r функция $F(r)$, очевидно, отрицательна. Таким образом функция $F(r)$ имеет нулевое место. Движение происходит между малым значением r и бесконечным его значением.

2 случай. В притягивающем центральном поле функция $U(r)$ отрицательна, и W может принимать значения: положительное, нуль или отрицательное.

Знак для $F(r)$ для больших r решает W . Для положительного W функция $F(r)$ тоже положительная и существуют движения, распространяющиеся до бесконечности. При отрицательном W таких траекторий не существует. В случае $W = 0$ функция $U(r)$ продолжает существовать, а при некоторых обстоятельствах также сохраняется и величина α_{θ} .

Знак $F(r)$ для малых r зависит от быстроты, с которой $|U(r)|$ стремится к бесконечности.

Там, где она увеличивается для малого r быстрее чем $\frac{1^1)}{r^2}$, $F(r)$ — положительна и существуют траектории, подходящие произвольно близко к центру сил; если $U(r)$ стремится к бесконечности медленнее, чем $\frac{1}{r^2}$, таких траекторий не существует; если $U(r)$ стремится к бесконечности таким же образом, как $\frac{1}{r^2}$, тогда решающее значение имеет α_0 .

Далее, существуют такие случаи, где кроме траекторий, идущих к центру и идущих в бесконечность, имеются траектории, проходящие между самым меньшим значением r , r_{min} , и самым большим значением r , r_{max} , а именно при условии, если r_{min} и r_{max} — последовательно идущие нулевые места $F(r)$, между которыми $F(r)$ положительна.

Для случая, когда $|U(r)|$ стремится к бесконечности медленнее, чем $\frac{1}{r^2}$, существует всегда значение W , при котором наступает либрация; для отрицательного W не существует вообще никаких движений, кроме либрации. Применение в атомной физике распространяется *только на движения, остающиеся на конечном расстоянии от центра и являющиеся периодическими*. Из этих соображений будем рассматривать в дальнейшем только случаи притяжения и будем придавать W такие значения, для которых $F(r)$ положительна между двумя следующими друг за другом нулевыми положениями r_{min} и r_{max} . Применим к этому случаю наш метод исследования периодических движений. Так мы получаем интегралы действия

$$\begin{aligned}
 J_r &= \oint \sqrt{2\mu [W - U(r)] - \frac{\alpha_0^2}{r^2}} dr \\
 J_\vartheta &= \oint \sqrt{\alpha_0^2 - \frac{\alpha_\varphi^2}{\sin^2 \vartheta}} d\vartheta \\
 J_\varphi &= 2\pi \alpha_\varphi
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

Посредством подстановки

$$\cos \vartheta = x \sin i = x \sqrt{1 - \frac{\alpha_\varphi^2}{\alpha_0^2}}$$

¹ Математически говоря, это обозначает, что величина $U(r)$ для малых r порядка большего, нежели для $\frac{1}{r^2}$. Порядок величины функции $f(x) (> 0)$, для малых x больший, чем порядок величины функции $g(x) (> 0)$, если только $\lim_{x \rightarrow 0} \frac{g(x)}{f(x)} = 0$; $f(x)$, $g(x)$ одинакового порядка при условии, если предельное значение $\frac{g(x)}{f(x)}$ — величина постоянная.

второй интеграл принимает форму

$$J_{\theta} = -\frac{\alpha_{\theta}^2 - \alpha_{\varphi}^2}{\alpha_{\theta}} \oint \frac{\sqrt{1-x^2} dx}{1-x^2 \frac{\alpha_{\theta}^2 - \alpha_{\varphi}^2}{\alpha_{\theta}^2}}$$

Вычисление дает (срав. (3) и (8) приложения II)

$$J_{\theta} = 2\pi(\alpha_{\theta} - \alpha_{\varphi}).$$

После этого можно α_{θ} и α_{φ} выразить через переменные действия

$$\alpha_{\theta} = \frac{J_{\theta} + J_{\varphi}}{2\pi}$$

$$(5) \quad \alpha_{\varphi} = \frac{J_{\varphi}}{2\pi}.$$

Чтобы отыскать энергию, как функцию J , нужно уравнение

$$(6) \quad J_r = \oint \sqrt{2\mu [W - U(r)] - \frac{(J_{\theta} + J_{\varphi})^2}{4\pi^2 r^2}} dr$$

решить относительно W .

Это невозможно произвести без приближенного определения $U(r)$.

Легко видно уже из уравнения, что решение относительно W зависит только от J_r и члена $J_{\theta} + J_{\varphi}$. Из этого следует, что частоты равны:

$$\nu_{\theta} = \frac{\partial W}{\partial J_{\theta}}, \quad \nu_{\varphi} = \frac{\partial W}{\partial J_{\varphi}}$$

и система является вырожденной.

Руководствуясь основными функциями, приведенными в § 15, введем новые переменные $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ и; J_1, J_2, J_3 таким образом, чтобы ω_3 было постоянно. При этом расположим их так, чтобы в случае кулоновского поля сил, где $\nu_r = \nu_{\theta} = \nu_{\varphi}$, переменная ω_2 также была постоянна. Опираясь на (8) § 7, положим

$$(7) \quad \begin{aligned} \omega_1 &= \omega_r & J_1 &= J_r + J_{\theta} + J_{\varphi} \\ \omega_2 &= \omega_{\theta} - \omega_r & J_2 &= J_{\theta} + J_{\varphi} \\ \omega_3 &= \omega_{\varphi} - \omega_{\theta} & J_3 &= J_{\varphi} \end{aligned}$$

Тогда уравнение (6) кроме W будет содержать в себе только J_1 и J_2 и мы отыщем W в форме

$$(8) \quad W = W_{\mu}(J_1, J_2).$$

Для стационарных движений при отсутствии вырождения сохраняются два квантовых условия, напр. отсутствие кулоновского поля

$$(9) \quad \begin{aligned} J_1 &= n h \\ J_2 &= k h, \end{aligned}$$

где n называется главным квантовым числом, и k — второстепенным квантовым числом ¹.

Переменные действия имеют следующее физическое значение: J_2 — общий импульс вращения, определенный с точностью до множителя $\frac{1}{2\pi}$, затем J_3 — его компонент по направлению полярной оси. Само собой понятно, что J_1 не может равняться нулю, что касается J_2 , то $J_2=0$ означало бы движение по прямой, проходящей через центр — „путь маятника“. В физическом применении, где силовой центр представляет атомное ядро, этот случай, конечно, исключается. С целью выяснения физического смысла угловых переменных, вычислим их посредством уравнений преобразования

$$\omega_k = \frac{\partial S}{\partial J_k}$$

Вводя J_k в уравнения (3), мы будем иметь:

$$p_r = \sqrt{2\mu [W(J_1, J_2) - U(r)] - \frac{J_2^2}{4\pi^2 r^2}}$$

$$p_\theta = \frac{1}{2\pi} \sqrt{J_2^2 - \frac{J_3^2}{\sin^2 \theta}}$$

$$p_\varphi = \frac{1}{2\pi} J_3$$

и для угловых переменных:

$$\omega_1 = \frac{\partial S}{\partial J_1} = \int \frac{\partial p_r}{\partial J_1} dr = \int \frac{\mu v_1}{\sqrt{2\mu (W - U) - \frac{J_2^2}{4\pi^2 r^2}}} dr,$$

$$(10) \omega_2 = \frac{\partial S}{\partial J_2} = \int \frac{\partial p_r}{\partial J_2} dr + \int \frac{\partial p_\theta}{\partial J_2} d\theta = \int \frac{\mu v_2 - \frac{J_2}{4\pi^2 r^2}}{\sqrt{2\mu (W - U) - \frac{J_2^2}{4\pi^2 r^2}}} dr +$$

$$+ \frac{1}{2\pi} \int \frac{J_2 d\theta}{\sqrt{J_2^2 - \frac{J_3^2}{\sin^2 \theta}}};$$

$$\omega_3 = \frac{\partial S}{\partial J_3} = \int \frac{\partial p_\theta}{\partial J_3} d\theta + \int \frac{\partial p_\varphi}{\partial J_3} d\varphi = \frac{1}{2\pi} \left[\varphi - \int \frac{J_3 d\theta}{J_2 \sin^2 \theta \sqrt{1 - \frac{J_3^2}{J_2^2 \sin^2 \theta}}} \right].$$

¹ k — называется также азимутным квантовым числом. Это название происходит от того, что k можно представить в форме $\frac{1}{h} \int p_\psi d\psi$, где ψ — азимут движущейся точки в плоскости траектории.

Интегралы по $d\vartheta$ можно вычислить, а именно:

$$\int \frac{J_2 d\vartheta}{\sqrt{J_2^2 - \frac{J_3^2}{\sin^2 \vartheta}}} = \int \frac{d\vartheta}{\sqrt{1 - \frac{\cos^2 i}{\sin^2 \vartheta}}} = \arcsin \frac{\cos \vartheta}{\sin i} + \text{const}$$

и

$$\int \frac{J_3 d\vartheta}{J_2 \sin^2 \vartheta \sqrt{1 - \frac{J_3^2}{J_2^2 \sin^2 \vartheta}}} = \int \frac{\cos i d\vartheta}{\sin^2 \vartheta \sqrt{1 - \frac{\cos^2 i}{\sin^2 \vartheta}}} = \arcsin (\text{ctg } i \text{ ctg } \vartheta) + \text{const}.$$

На рисунке 11 мы видим, что первый интеграл представляет с точностью до постоянной интегрирования угловое расстояние ψ , измеренное на плоскости траектории движущейся точки от узла, а второй интеграл есть проекция этого расстояния на плоскость (r, φ) .

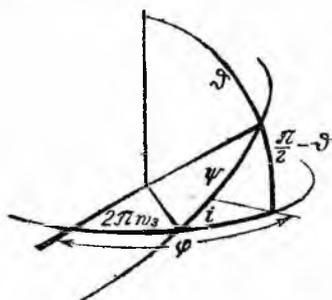


Рис. 11.

Заменяя эти проекции ψ , получаем узловую длину. Третье наше уравнение (10) с точностью до произвольной аддитивной постоянной $2\pi\omega_3$ дает длину узла. Из уравнений (10) $2\pi\omega_3$ равно измеренному на плоскости траектории расстоянию ψ от узла плюс некоторая функция от r :

$$(11) \quad 2\pi\omega_2 = \psi + F_2(r, J_1, J_2).$$

Функция F_2 однозначна, так как за время одной либрации r $\int p_r dr$ увеличивается на J_1 и, следовательно, частная производная по J_2 принимает вновь свое прежнее значение. Вследствие этого, $2\pi\omega_2$ представляет с точностью до аддитивной постоянной измеренное на плоскости траектории расстояние какой-либо точки траектории заданного радиуса r от узла, — следовательно, представляет с точностью до постоянной расстояние *перигелия* (r_{\min}) от узла. Наконец, $2\pi\omega_1$ обозначает с точностью до постоянной так называемую астрономами „среднюю аномалию“, именно угловое расстояние некоторой воображаемой точки от перигелия, которая равномерно вращается и каждый раз вместе с действительно движущейся точкой достигает перигелия. По той причине, что мы имеем здесь систему, подверженную воздействию только внутренних сил, и движение происходит в плоскости, в ряде Фурье (как было показано в § 17) электрического момента появляется угловая переменная ω_2 с множителем ± 1 , соответствующая общему импульсу вращения. Это отражается изве-

ственным образом в формулах для угловых переменных. Так скажем

$$w_1 = f_1(r, J_1, J_2)$$

$$w_2 = \frac{1}{2\pi} \psi + f_2(r, J_1, J_2)$$

$$w_n = \text{const}$$

или решая относительно r, ψ ,

$$r = \varphi_1(w_1, J_1, J_2)$$

$$\psi = 2\pi w_2 + \varphi_2(w_1, J_1, J_2).$$

Приводя к прямоугольным координатам ξ, η, ζ , где ζ должна быть перпендикулярной к плоскости траектории, мы получаем выражение в форме:

$$p_\xi + i p_\eta = e^{2\pi i w_2} \sum_{\zeta} D_\zeta e^{2\pi i \zeta w_1}$$

$$p_\zeta = 0.$$

Таким образом следует, что по принципу соответственности квантовые числа, введенные по (9) k и n , могут изменяться — первое на ± 1 , а второе, вообще говоря, может испытывать любые изменения. Траекторию движения удобнее всего выразить с помощью координат r и ψ . Из первого уравнения (10) мы получим

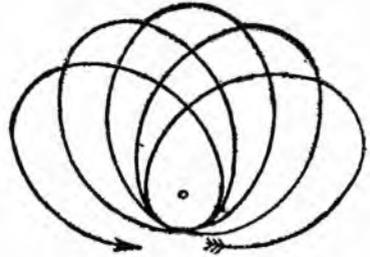


Рис. 12.

$$dt = \frac{\mu}{\sqrt{2\mu(W-U) - \frac{J_2^2}{4\pi^2 r^2}}} dr.$$

Пользуясь этим соотношением совместно с теоремой сохранения площадей

$$\mu r^2 d\psi = \frac{J_2}{2\pi} dt.$$

исключаем dt и получаем дифференциальное уравнение траектории:

$$(12) \quad \frac{d\psi}{dr} = \frac{\frac{J_2}{2\pi}}{r^2 \sqrt{2\mu[W - U(r)] - \frac{J_2^2}{4\pi^2 r^2}}}.$$

В виду того, что движение заключается в некоторой либрации r совместно с равномерным вращением перигелия, вид траектории движения напоминает *розетку*.

§ 22. Кеплеровское движение

Простейший объект применения положений § 21 представляет атом, состоящий только из одного (заряженного Z -кратно) ядра и одного электрона. Вопрос, следовательно, сводится к движению двух тел под влиянием взаимного притяжения с потенциальной энергией.

$$(1) \quad U(r) = -\frac{e^2 Z}{r}.$$

Займемся исследованием этого движения. Интеграл действия J_r (6) § 21 получает форму

$$(2) \quad J_r = \oint \sqrt{-A + 2\frac{B}{r} - \frac{C}{r^2}} dr.$$

При этом

$$(2') \quad \begin{aligned} A &= 2\mu(-W) \\ B &= \mu e^2 Z \\ C &= \frac{(J_\theta + J_\varphi)^2}{(2\pi)^2} = \left(\frac{J_2}{2\pi}\right)^2. \end{aligned}$$

Легко видеть, что подрадикальное выражение может иметь два нулевых положения между $r=0$ и $r=\infty$, замыкающих положительную область только при том условии, если W отрицательное. Величины A , B и C поэтому положительные числа. С помощью комплексного интегрирования мы получаем (срав. (5) приложения (II)):

$$\begin{aligned} J_r &= 2\pi \left(-\sqrt{C} + \frac{B}{\sqrt{A}} \right) \\ J_r &= 2\pi \frac{\sqrt{\mu e^2 Z}}{\sqrt{-2W}} - J_\theta - J_\varphi. \end{aligned}$$

После этого можно выразить энергию W через переменные действия следующим образом:

$$(3) \quad W = -\frac{2\pi^2 \mu e^4 Z^2}{(J_r + J_\theta + J_\varphi)^2} = -\frac{2\pi^2 \mu e^4 Z^2}{J_1^2}.$$

Итак, движение является вдвойне вырожденным, ибо энергия не зависит также от J_2 (импульса вращения). Не только узловая длина, но и расстояние перигелия от узла остается неизменным.

Мы имеем только одно квантовое условие

$$J_1 = nh$$

и, выражая через него энергию, получим

$$(4) \quad W = -\frac{2\pi^2\mu e^4 Z^2}{h^2} \frac{1}{n^2}.$$

Движение обладает только одной частотой, отличной от нуля. Она получается из (3) в виде

$$(5) \quad \nu_1 = \frac{\partial W}{\partial J_1} = \frac{4\pi^2\mu e^4 Z^2}{J_1^2} = \frac{4\pi^2\mu e^4 Z^2}{h^3 n^3}.$$

Следовательно, время одного оборота равно

$$\frac{1}{\nu_1} = \frac{h^3 n^3}{4\pi^2\mu e^4 Z^2}.$$

Выразим путь движения опять в координатах r, ψ плоскости траектории. По (12) § 21 мы получим траекторию в виде дифференциального уравнения:

$$\frac{d\psi}{dr} = \frac{\sqrt{C}}{r^2 \sqrt{-A + 2\frac{B}{r} - \frac{C}{r^2}}},$$

где A, B и C имеют значение (2').

Интегрируя, имеем

$$\psi - \psi_0 = \arccos \frac{C - Br}{r\sqrt{B^2 - AC}}$$

и, если решить относительно r , то:

$$r = \frac{C}{B + \sqrt{B^2 - AC} \cos(\psi - \psi_0)}.$$

Если для сокращения положить

$$(6) \quad \frac{C}{B} = q$$

$$1 - \frac{AC}{B^2} = \varepsilon^2,$$

то получается известная форма уравнения эллипса, фокус которого совпадает с началом координат:

$$(7) \quad r = \frac{q}{1 + \varepsilon \cos(\psi - \psi_0)}.$$

ε обозначает числовую величину эксцентриситета и q — „параметр“.

Выразим их через переменные действия следующим образом:

$$(8) \quad \varepsilon^2 = 1 - \frac{J_2^2}{J_1^2}$$

$$(9) \quad q = \frac{J_2^2}{4\pi^2 \mu e^2 Z}$$

Этими двумя величинами определяется вид эллиптической траектории. Так как обыкновенно эллипс определяется большой полуосью a и эксцентриситетом ε или обеими полуосями a и b , выразим еще a и b через переменные действия. Тогда имеем:

$$(10) \quad a = \frac{q}{1 - \varepsilon^2} = \frac{J_1^2}{4\pi^2 \mu e^2 Z}$$

$$(11) \quad b = a \sqrt{1 - \varepsilon^2} = \frac{J_1 J_2}{4\pi^2 \mu e^2 Z}$$

Квантовое условие определяет из этих величин только a ; ε и, следовательно, q и b будут принимать все значения, соответствующие значениям a . Связь a с величинами W и ν_1 детерминированными также квантовым условиям, мы можем записать следующим образом:

$$(12) \quad W = -\frac{e^2 Z}{2a}$$

$$(13) \quad \nu_1 = \frac{e\sqrt{Z}}{2\pi \mu} a^{-3/2}$$

Уравнение (13) есть не что иное, как третий закон Кеплера. Уравнение (12) выражает для случая круговой траектории тот факт, что энергия пути равна половине потенциальной энергии. Она равна в общем случае, как мы сейчас увидим, половине усредненного по времени значения потенциальной энергии.

Рассмотрим процесс протекания движения во времени. Для ω_1 по (10) § 21 можно записать

$$\omega_1 = \nu_1 t + \delta_1 = \int \frac{\mu \nu_1 dr}{\sqrt{-A + 2\frac{B}{r} - \frac{C}{r^2}}}$$

Если разложить подрадикальное выражение на его линейные множители, мы получим

$$\omega_1 = \int \frac{\mu r \nu_1 dr}{\sqrt{A} \sqrt{[a(1+\varepsilon) - r][r - a(1-\varepsilon)]}}$$

ибо $a(1+\varepsilon)$ и $a(1-\varepsilon)$ представляют границы либрации r .

Далее, в результате подстановки

$$(14) \quad r = a(1 - \varepsilon \cos u).$$

интеграл сводится к виду:

$$(15) \quad \omega_1 = \frac{\mu \nu_1 a}{\sqrt{A}} \int (1 - \varepsilon \cos u) du$$

$$2\pi\omega_1 = u - \varepsilon \sin u.$$

С целью выяснения геометрического значения u , введем с помощью

$$\xi = r \cos(\psi - \psi_0)$$

$$\eta = r \sin(\psi - \psi_0)$$

прямоугольные переменные, в координатной системе которых ось ξ будет служить большой осью пути и начало будет в силовом центре. Тогда из (7) и (14) вытекает

$$(16) \quad \xi = \frac{q - r}{\varepsilon} = a \cos u - \frac{a - q}{\varepsilon} = a(\cos u - \varepsilon)$$

$$(17) \quad \eta^2 = r^2 - \xi^2 = a^2(1 - \varepsilon^2)(1 - \cos^2 u)$$

$$\eta = a \sqrt{1 - \varepsilon^2} \sin u.$$

На рисунке $ON = a$, $ZQ = \xi = a[\cos(ZON) - \varepsilon]$ и $QM = \eta = a \sqrt{1 - \varepsilon^2}$. $QN = a \sqrt{1 - \varepsilon^2} \sin(ZON)$. Угол ZON есть вспомогательная величина u . Благодаря этому значению u называется *эксцентрисической аномалией*.

Найдя таким образом все величины, имеющие решающее значение для Кеплеровского движения, сопоставим их еще раз. Энергия движения

$$(3) \quad W = -\frac{2\pi^2 \mu e^4 Z^2}{J_1^2}.$$

Движение происходит по эллипсу с полуосями

$$(10) \quad a = \frac{J_1^2}{4\pi^2 \mu e^2 Z}$$

$$(11) \quad b = \frac{J_1 J_2}{4\pi^2 \mu e^2 Z}$$

и параметром

$$(9) \quad q = \frac{J_2^2}{4\pi^2 \mu e^2 Z}.$$

Эксцентриситет

$$(8a) \quad \varepsilon = \sqrt{1 - \frac{J_2^2}{J_1^2}}$$

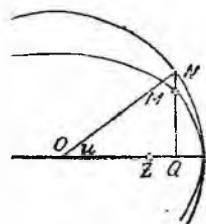


Рис. 13.

и направление нормали, определяющееся посредством формулы

$$\cos i = \frac{J_2}{J_1}.$$

Процесс движения определяется с помощью

$$(14) \quad r = a(1 - \varepsilon \cos u)$$

$$(16) \quad \xi = a(\cos u - \varepsilon)$$

$$(17) \quad \eta = a \sqrt{1 - \varepsilon^2} \sin u$$

причем u находится из

$$(15a) \quad 2\pi \nu_1 t = u - \varepsilon \sin u,$$

где

$$(5a) \quad \nu_1 = \frac{4\pi^2 \mu e^4 Z^2}{J_1^3}$$

и t отсчитывается от момента времени прохождения через перигелий. Зная, как движение происходит во времени, можно вычислить средние значения известных величин. Ниже нам придется часто пользоваться средними значениями величин $\frac{1}{r}$ разных степеней; поэтому вычислим ее в общем виде, а именно:

$$\overline{\frac{1}{r^n}} = \int \frac{v_1 dt}{r^n} = \int \frac{1}{r^{n-2}} \cdot \frac{v_1 dt}{r^2}.$$

Здесь плоскостная скорость $r^2 \dot{\varphi}$ равна площади эллипсоида, умноженной на $2\nu_1$, из чего следует

$$(18) \quad \frac{v_1 dt}{r^2} = \frac{d\psi}{2\pi ab}$$

и

$$\overline{\frac{1}{r^n}} = \frac{1}{2\pi ab} \int_0^{2\pi} \frac{d\psi}{r^{n-2}}.$$

Для $n \geq 2$ можно найти среднее значение очень легко, беря предварительно значение $\frac{1}{r}$ из уравнения эллипса (7)

$$(7) \quad \frac{1}{r} = \frac{1}{q} + \frac{\varepsilon}{q} \cos \psi.$$

Так мы получаем:

$$\overline{\frac{1}{r^2}} = \frac{1}{ab}, \quad \overline{\frac{1}{r^3}} = \frac{1}{b^3}$$

$$(19) \quad \frac{\bar{1}}{r^4} = \frac{1 + \frac{\varepsilon^2}{2}}{a^4 \sqrt{1 - \varepsilon^2}} = \frac{a \left(1 + \frac{\varepsilon^2}{2}\right)}{b^4}$$

$$\frac{\bar{1}}{r^6} = \frac{1 + \frac{3}{2} \varepsilon^2}{a^6 \sqrt{1 - \varepsilon^2}} = \frac{a^2 \left(1 + \frac{3}{2} \varepsilon^2\right)}{b^6}.$$

Средние значения $\frac{\bar{1}}{r}$, \bar{r} , $\bar{r^2}$... вычисляются с помощью эксцентрической аномалии следующим способом (используя (14) и (15):

$$\bar{r^n} = \int r^n v_1 dt = a^n \frac{1}{2\pi} \int (1 - \varepsilon \cos u)^{n+1} du;$$

Следовательно, имеем

$$(20) \quad \frac{\bar{1}}{r} = \frac{1}{a}$$

$$r = a \left(1 + \frac{\varepsilon^2}{2}\right)$$

$$\bar{r^2} = a^2 \left(1 + \frac{3}{2} \varepsilon^2\right)$$

Среднее значение выражения $\overline{r^n \cos^m \phi}$ ($m > 0$) вычисляется для $n \leq -2$ посредством уравнения эллипса (7'); для $n \geq m - 1$ — с помощью эксцентрической аномалии. Принимая во внимание (18), получаем

$$\overline{r^n \cos^m \phi} = \frac{1}{2\pi ab} \int r^{n+2} \cos^m \phi d\psi,$$

а с помощью (14), (15) и (16)

$$\overline{r^n \cos^m \phi} = a^n \frac{1}{2\pi} \int (1 - \varepsilon \cos u)^{n-m+1} (\cos u - \varepsilon)^m du.$$

Так что

$$(21) \quad \overline{\cos \phi} = -\varepsilon$$

$$\bar{\xi} = \overline{r \cos \phi} = -\frac{3}{2} \varepsilon \cdot a$$

$$\overline{r^2 \cos \phi} = -\left(2 + \frac{\varepsilon^2}{2}\right) \varepsilon \cdot a^2$$

$$(22) \quad \overline{\frac{\cos \phi}{r^2}} = 0; \quad \overline{\frac{\cos \phi}{r^3}} = \frac{\varepsilon}{2b^3}; \quad \overline{\frac{\cos^2 \phi}{r^3}} = \frac{1}{2b^3}.$$

Среднее значение выражения $\overline{r^l \cos^m \phi \sin^l \phi}$ исчезает для нечетных l . Для четного l можно $\sin^2 \phi$ заменить через $1 - \cos^2 \phi$, и среднее значение сводится к среднему значению формы, рассмотренной выше. В частности

$$(23) \quad \overline{\frac{\sin^2 \phi}{r^3}} = \frac{1}{2b^3}.$$

Определим теперь среднее значение потенциальной энергии во времени:

$$\bar{U} = -e^2 Z \cdot \overline{\frac{1}{r}} = -\frac{e^2 Z}{a} = 2W.$$

Следовательно, \bar{U} равна удвоенной энергии пути.

Средняя кинетическая энергия будет равна

$$\bar{T} = -\frac{\bar{U}}{2}.$$

Эта формула выражает тот факт, что средняя кинетическая энергия равна половине величины средней потенциальной энергии и сохраняет свое значение вообще для системы электрических зарядов, взаимодействующих по кулоновскому закону. Далее, пусть *координаты электрического центра тяжести* определяют электрический заряд, движущийся по кеплеровскому эллипсу. Они представляют собой не что иное, как усредненные по времени координаты ξ и η . Следовательно

$$\bar{\xi} = -\frac{3}{2} e \cdot a.$$

На основании симметрии

$$\bar{\eta} = 0$$

следует, что электрический центр тяжести лежит на большой оси в середине между центром эллипса и фокусом, не принимаемым за центр сил.

В случае кеплеровских движений можно относительно легко образовать ряды Фурье прямоугольных координат ξ и η расстояния r . Если $\frac{r}{a}$ и $\frac{\xi}{a}$ — четные функции и $\frac{\eta}{a}$ — нечетная функция и, следовательно, ω_1 , то тогда можно положить:

$$(24) \quad \begin{aligned} \frac{r}{a} &= \frac{1}{2} B_0 + \sum_{\tau} B_{\tau} \cos(2\pi \omega_1 \tau) \\ \frac{\xi}{a} &= \frac{1}{2} C_0 + \sum_{\tau} C_{\tau} \cos(2\pi \omega_1 \tau) \end{aligned}$$

$$\frac{\eta}{a} = \sqrt{1 - \epsilon^2} \left[\frac{1}{2} D_0 + \sum D_{\tau} \sin(2\pi \omega_1 \tau) \right].$$

Для коэффициентов получаются интегралы:

$$(25) \quad \begin{aligned} B_\tau &= 4 \int_0^{1/2} \frac{r}{a} \cos(2\pi \omega_1 \tau) d\omega_1 \\ C_\tau &= 4 \int_0^{1/2} \frac{\xi}{a} \cos(2\pi \omega_1 \tau) d\omega_1 \\ D_\tau &= 4 \int_0^{1/2} \frac{\eta}{a \sqrt{1-\epsilon^2}} \sin(2\pi \omega_1 \tau) d\omega_1. \end{aligned}$$

Интегрируя по частям, получаем:

$$\begin{aligned} B_\tau &= -\frac{2}{\pi\tau} \int_0^{1/2} \sin(2\pi \omega_1 \tau) d\left(\frac{r}{a}\right) \\ C_\tau &= -\frac{2}{\pi\tau} \int_0^{1/2} \sin(2\pi \omega_1 \tau) d\left(\frac{\xi}{a}\right) \\ D_\tau &= +\frac{2}{\pi\tau} \int_0^{1/2} \cos(2\pi \omega_1 \tau) d\left(\frac{\eta}{a \sqrt{1-\epsilon^2}}\right). \end{aligned}$$

Теперь по (16) и (17):

$$\begin{aligned} d\left(\frac{r}{a}\right) &= \epsilon \sin u \, du \\ d\left(\frac{\xi}{a}\right) &= -\sin u \, du \\ d\left(\frac{\eta}{a \sqrt{1-\epsilon^2}}\right) &= \cos u \, du. \end{aligned}$$

Введем u , как переменную интегрирования; тогда получим:

$$\begin{aligned} B_\tau &= -\frac{2\epsilon}{\pi\tau} \int_0^\pi \sin[\tau(u - \epsilon \sin u)] \sin u \, du \\ C_\tau &= \frac{2}{\pi\tau} \int_0^\pi \sin[\tau(u - \epsilon \sin u)] \sin u \, du \\ D_\tau &= \frac{2}{\pi\tau} \int_0^\pi \cos[\tau(u - \epsilon \sin u)] \cos u \, du. \end{aligned}$$

Простое тригонометрическое преобразование приводит к:

$$B_\tau = \frac{\varepsilon}{\pi\tau} \left\{ \int_0^\pi \cos [(\tau+1)u - \tau\varepsilon \sin u] du - \int_0^\pi \cos [(\tau-1)u - \tau\varepsilon \sin u] du \right\}$$

$$C_\tau = \frac{1}{\pi\tau} \left\{ -\int_0^\pi \cos [(\tau+1)u - \tau\varepsilon \sin u] du + \int_0^\pi \cos [(\tau-1)u - \tau\varepsilon \sin u] du \right\}$$

$$D_\tau = \frac{1}{\pi\tau} \left\{ \int_0^\pi \cos [(\tau+1)u - \tau\varepsilon \sin u] du + \int_0^\pi \cos [(\tau-1)u - \tau\varepsilon \sin u] du \right\}$$

Получившиеся здесь интегралы суть функции Бесселя определяющиеся посредством

$$\mathfrak{J}_\tau(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \cos(\tau u - x \sin u) du.$$

Таким образом приходим:

$$B_\tau = \frac{\varepsilon}{\tau} [\mathfrak{J}_{\tau+1}(\tau\varepsilon) - \mathfrak{J}_{\tau-1}(\tau\varepsilon)]$$

$$C_\tau = \frac{1}{\tau} [\mathfrak{J}_{\tau-1}(\tau\varepsilon) - \mathfrak{J}_{\tau+1}(\tau\varepsilon)]$$

$$D_\tau = \frac{1}{\tau} [\mathfrak{J}_{\tau+1}(\tau\varepsilon) + \mathfrak{J}_{\tau-1}(\tau\varepsilon)].$$

Поскольку эти формулы для $\tau=0$ непригодны, мы¹ должны еще вычислить B_0 , C_0 , D_0 по (25). Это мы сделаем следующим образом:

$$B_0 = 4 \int_0^{1/2} \frac{r}{a} dw_1 = \frac{2}{\pi} \int_0^\pi (1 - \varepsilon \cos u)^2 du = 2 + \varepsilon^2$$

$$C_0 = 4 \int_0^{1/2} \frac{r}{a} dw_1 = \frac{2}{\pi} \int_0^\pi (\cos u - \varepsilon)(1 - \varepsilon \cos u) du = -3\varepsilon$$

$$D_0 = 0.$$

И, наконец, подставляя вычисленные значения коэффициентов в ряд (24), мы приходим к формулам:

$$\begin{aligned}
 \frac{r}{a} &= 1 + \frac{\varepsilon^2}{2} + \sum_{\tau=1}^{\infty} \frac{1}{\tau} [\mathfrak{S}_{\tau+1}(\tau\varepsilon) - \mathfrak{S}_{\tau-1}(\tau\varepsilon)] \cos(2\pi\omega_1\tau) \\
 (26) \quad \frac{\xi}{2} &= -\frac{3}{2}\varepsilon + \sum_{\tau=1}^{\infty} \frac{1}{\tau} [\mathfrak{S}_{\tau+1}(\tau\varepsilon) - \mathfrak{S}_{\tau-1}(\tau\varepsilon)] \cos(2\pi\omega_1\tau) \\
 \frac{\eta}{a} &= \sqrt{1-\varepsilon^2} \cdot \sum_{\tau=1}^{\infty} \frac{1}{\tau} [\mathfrak{S}_{\tau+1}(\tau\varepsilon) + \mathfrak{S}_{\tau-1}(\tau\varepsilon)] \sin(2\pi\omega_1\tau).
 \end{aligned}$$

§ 23. Водородоподобные спектры

Вычисления, произведенные в § 22, служат основными предпосылками для объяснения некоторых линейных спектров. По изложенным во введении представлениям о строении атома, водородный атом состоит в нейтральном состоянии из одного ядра с зарядом $+e$ и большой массой M и из одного электрона с зарядом $-e$ и малой массой m . Таким же образом устроен просто ионизированный атом гелия (He^+) и двойко ионизированный атом лития (Li^{++}), ядра которых обладают зарядами $2e$ и $3e$. Во всех этих атомах имеется ядро, заряженное Z -кратно, и один электрон; следовательно, механика их подчиняется приведенной в § 22 теории.

Энергия в стационарном состоянии будет по (4) § 22

$$(1) \quad W = -\frac{RhZ^2}{n^2},$$

где

$$(2) \quad R = \frac{2\pi^2\mu e^4}{h^3}.$$

R называется постоянной Ридберга, так как он первый установил ее присутствие в многочисленных формулах спектров. Ввиду того, что μ равно

$$(3) \quad \mu = \frac{mM}{m+M} = m \frac{1}{1 + \frac{m}{M}},$$

R зависит еще и от отношения массы электрона m к массе ядра M . Предельное значение R для бесконечно тяжелого ядра

$$(4) \quad R_{\infty} = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3}.$$

Для других атомов постоянная будет иметь вид:

$$(5) \quad R = R_{\infty} \frac{1}{1 + \frac{m}{M}}$$

Поправочный множитель, как мы видим, здесь почти равен единице, так как для водорода отношение $\frac{m}{M} = \frac{1}{1830}$; вследствие этого часто R с достаточным приближением заменяется через R_{∞} .

Термам (1) соответствуют спектральные линии

$$(6) \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{h} (W^{(1)} - W^{(2)}) = RZ^2 \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

По этой формуле по принципу соответственности происходят все переходы между стационарными состояниями, так как в рядах Фурье § 22 (26) коэффициенты всех оберколебаний отличаются от нуля.

Для $Z=1$ получается из (6) спектр водородного атома, и в частности для $n_2=2$ вытекает давно известная серия Бальмера:

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad (n_1 = 3, 4, \dots)$$

Самую существенную поддержку для теории Бора оказало совпадение величин R_H , вычисленных на основании спектроскопических измерений этой серии с помощью следующего метода атомных постоянных (впрочем, разница между R_H и R_{∞} уже вычислена, атомные константы не принимаются во внимание). Из опытов отклонения катодных лучей известно, что

$$\frac{e}{m} = 1,77 \cdot 10^7 \frac{\text{эл.-ст. ед.}}{\text{г.}}$$

По измерениям Миликена элементарный электрический заряд на капельке равен

$$e = 4,77 \cdot 10^{-10} \text{ эл.-ст. ед.}$$

По измерениям теплового излучения и определениям предела непрерывного рентгеновского спектра (см. ниже) мы имеем:

$$h = 6,54 \cdot 10^{-27} \text{ эрг. сек.}$$

Из этих численных значений по (4) вытекает, что

$$R = 3,28 \cdot 10^{15} \text{ сек}^{-1}.$$

В спектроскопии спектральные линии, а также и R , определяются не частотой (сек^{-1}), а волновым числом (см^{-1}) Вычисление

производится делением на скорость света c .

При этом соотношения не должны изменяться. В таких единицах измерения R имеет значение

$$R = \frac{3,28 \cdot 10^{15}}{c} = 1,09 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$$

эмпирическое же значение

$$R_H = 109\,678 \text{ см}^{-1}.$$

Совпадение обоих чисел зависит от точности измерения e . Зная R , можно вычислить работу отрыва электрона для одно-квантовой траектории. Она составляет

$$W_1 = Rh = 2,15 \cdot 10^{-11} \text{ эрг.}$$

Это значение дается иногда в больших калориях, приходящихся на молекулу. Такое же число получается при перемножении числа Авогадро $N = 6,06 \cdot 10^{23}$ и теплового эквивалента эрга $2,39 \cdot 10^{-11}$, а именно 312 кал.

Наконец, в качестве меры энергии используется напряжение V в вольтах, которое должен пройти электрон, чтобы приобрести данную энергию. Так, имеем:

$$W = \frac{eV}{300}.$$

Для энергии водородного электрона получается 13,53 Volt. Формула подсчета имеет следующий общий вид:

$$(7) \quad 1 \text{ Volt} = 23,0 \frac{\text{кал.}}{\text{мол.}} = 1,59 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} = 8,11 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}.$$

Напряжение V здесь измеряется так же, как и в опытах с ударами электронов (см. введ. § 3). Формула (6), кроме серии Бальмера, содержит еще следующие водородные серии:

1. Ультрафиолетовую серию Лимана

$$\tilde{\nu} = R_H \left(1 - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad (n_1 = 2, 3, \dots)$$

Ввиду того, что первый терм этой серии соответствует нормальному состоянию, она появляется при „невозмущенном“ водороде, как серия поглощения.

2. Ультракрасную серию Пашена

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad (n_1 = 4, 5, \dots)$$

Для $Z=2$ мы получаем спектр ионизированного гелия („искровой спектр гелия“)

В этом спектре линии, соответствующие квантовым числам ($n=2N$)

$$\tilde{\nu} = 4R_{\text{He}} \left[\frac{1}{(2N_1)^2} - \frac{1}{(2N_2)^2} \right] = R_{\text{He}} \left(\frac{1}{N_1^2} - \frac{1}{N_2^2} \right),$$

находятся очень близко возле линий водорода

$$\tilde{\nu} = R_{\text{H}} \left(\frac{1}{N_1^2} - \frac{1}{N_2^2} \right).$$

Это подобие искрового спектра He водородному спектру обязано тому, что прежде его писали в форме

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{\left(\frac{n_1}{2}\right)^2} - \frac{1}{\left(\frac{n_2}{2}\right)^2} \right).$$

Наблюдаемые же в некоторых звездных туманностях линии, подчиняющиеся этому закону, приписывали водороду.

Бор объяснил эту загадку и нашел разницу между постоянными Ридберга R_{H} и R_{He} , основываясь на различии ядерных масс (3).

С помощью $Z=3$ получается еще никогда не наблюдаемый спектр двойко ионизируемого лития (Li^{++}).

Кроме числовых совпадений спектров в пользу боровской модели атома говорят также отношения разных величин. Для радиуса основной траектории (если ее представлять в виде круга) водородного атома по (10) § 22 получаем для $\mu=m$

$$(8) \quad a_{\text{H}} = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0,532 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

Порядок этой величины совпадает с оценками, выведенными в кинетической теории газов и других атомных теорий.

Для больших полуосей возбужденных водородных эллипсов по (10) § 22 можно написать:

$$(9) \quad a = a_{\text{H}} \cdot n^2.$$

Радиусы He^+ и Li^{++} меньше в отношении 1:2 и 1:3.

§ 24. Расположение серий неводородоподобных спектров

Перейдем к вопросу о неводородоподобных спектрах. Как уже говорилось в § 21 мы объясняем возникновение этих спектров переходами между стационарными состояниями (Бор), при которых существенно то, что „оптический электрон“ под воздействием корпуса атома движется по траекториям, описываемым посредством поля центральных сил. Это представление процесса объясняет некоторую из самых важных закономерностей

стей в сериях спектров, именно существование многих серий, каждая из которых более или менее похожа на соответствующий тип водородных серий,

В центральном поле (не кулоновском) движение зависит по § 21 не только от главного квантового числа n , но и от побочного квантового числа k . Энергия будет функцией от n и k . k имеет простое механическое значение: оно представляет общий импульс вращения электрона, измеренный в единицах $\frac{h}{2\pi}$.

Боровское выражение частот посредством разности энергий

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{h} (W^{(1)} - W^{(2)})$$

соответствует общему результату опыта, заключающегося в том, что частоту одной линии любого спектра, который вообще можно систематизировать, можно записать, как разницу двух терм. В нашей простой модели атома термы зависят от двух целых чисел n и k и могут, следовательно, быть обозначенными, как n_k . Применяя принцип соответственности, мы находим, что только такие термы комбинируются между собой, для которых k отличаются на ± 1 . Сравним спектр, ожидаемый теоретически, со спектром, наблюдающимся в действительности. *Эмпирический ряд термов* располагается по *сериям*. Отдельные термы обозначаются их номерами в серии термов, а также знаком, указывающим серию. Обычные обозначения этих термовых серий ведут свое начало от сложившихся исторически обозначений соответствующих линейных серий s (резкая побочная серия), p (главная серия), d (диффузионная побочная серия), f (фундаментальная—основная серия, часто называемая также b —Бергман-серия), g (иногда также называется f или f^*) и т. д. Таким образом имеется одна серия s -термов, одна p -, далее d -, f -, . . . и т. д. термов.

Каждая из них может в свою очередь быть многократной.

Но сейчас мы об этом не будем говорить.¹ В обыкновенной спектроскопической нумерации терм по сериям мы получим следующую наглядно расположенную термную схему:

$$\begin{array}{cccccc} 1s & 2s & 3s & 4s & 5s & 6s \dots \\ & 2p & 3p & 4p & 5p & 6p \dots \\ & & 3d & 4d & 5d & 6d \dots \\ & & & 4f & 5f & 6f \dots \\ & & & & 5g & 6g \dots \end{array}$$

В каждой из этих серий с увеличением числа членов, термы, уменьшаясь, приближаются к нулю. Чтобы проследить, как наши числа n и k отвечают этим числам и буквам, сделаем

¹ Понять обилие термов, исходя из предположения центрально-симметричного силового поля невозможно. Его можно скорей свести к пространственному квантованию пути оптического электрона в остове.

следующий опыт с комбинациями термов. При нормальных обстоятельствах (т. е. когда атомы не возмущены внешними воздействиями и находятся в непосредственном взаимодействии с полем излучения) имеют место следующие правила¹:

1. Два терма одинаковых серий никогда не комбинируются.

2. Комбинируются только: s -термы с p -термами; p -термы с s -термами и d -термами, d -термы с p - и f -термами и т. д.

Ясно, что отдельные серии отличаются между собой на квантовые числа k и что в ряде s, p, d, f, \dots число k каждый раз возрастает или уменьшается на 1.

Ввиду того, что s представляет конец ряда комбинаций, необходимо для серий s, p, d, f, \dots положить $k=1, 2, 3, 4, \dots$

Исследуем теперь вопрос относительно *величины термов*. Силовое поле корпуса на достаточном расстоянии можно считать кулоновским полем. В нейтральном атоме это соответствует „эффективному“ заряду ядра $Z=1$, в атоме, ионизированном 1, 2, ... кратно, $Z=2, 3, \dots$. Поэтому траектории оптического электрона, проходящие на большом расстоянии, приблизительно водородоподобные: они отличаются от кеплеровских эллипсов только тем, что перигелий совершает очень медленное вращательное движение в плоскости траектории. По (9), (10) и (11) параграфа 22 полуоси эллипса и его параметр будут

$$a = \frac{n^2 a_H}{Z}$$

$$b = \frac{nka_H}{Z}$$

$$q = \frac{k^2 a_H}{Z}$$

Перигелиево расстояние равно:

$$a(1-\varepsilon) = a \left(1 - \sqrt{1 - \frac{k^2}{n^2}} \right) = \frac{a_H}{Z} n^2 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{k^2}{n^2}} \right);$$

При неизменно заданном k , в зависимости от значения n , это расстояние лежит между q и $\frac{q}{2}$. Чем больше k , тем большая

часть пути находится в кулоновской части силового поля; следовательно, для больших k термы водородоподобные; этим нумерация серий подтверждается значениями наших k , так как известно экспериментально, что термы приближаются к терму водорода тем больше, чем дальше подвигается в ряде p, d, f, \dots . Оставляя

¹ В спектрах простого строения, напр. щелочно-земельных и Cu Ag , они вполне строго; также для остальных спектров они достаточно точные; исключения указывают на несовершенство нашей модели (они обязаны квантовым скачкам электронов в теле атома).

неизменным один терм и заставляя остальные проходить серию терм, получаем *серии линий*, наиболее часто встречающиеся. Серии, придающие термам свои названия, следующие:

Главная серия (H.-S.)	$\nu = 1s - mp$
Первая (диффузионная) побочная серия (I. N.-S.)	$\nu = 2p - md$
Вторая (резкая) побочная серия (II. N.-S.)	$\nu = 2p - ms$
Основная серия (F.-S.)	$\nu = 3d - mf$

Кроме этих, встречаются еще следующие комбинации:

вторичная H.-S.	$\nu = 2s - mp$
вторичная I. N.-S.	$\nu = 3p - md$
	$\nu = 3d - mp$
	$\nu = 4f - md$

Не только такие разницы термов имеют физические значения, но также и сами термы можно интерпретировать физически. Благодаря нашему нормированию потенциальной энергии, заключающемуся в том, что она исчезает в бесконечности, величина постоянных энергии (W) означает работу, необходимую для того, чтобы электрон перенести из его стационарной траектории в бесконечность, где он должен оставаться в состоянии покоя (относительно ядра).

Если стационарная траектория электрона — траектория нормального состояния, то эта работа есть не что иное, как *работа ионизации*.

Ввиду того, что, как мы видели, энергии W при растущих k ($k \leq n$) сходятся к 0 и так как эмпирические термы также стремятся к нулю, то нормирование теоретических значений энергии совпадает с эмпирическими термами; следовательно, значения *термов*, умноженные на h , представляют меру для *работы отрыва*.

Наиболее часто встречающийся терм соответствует траектории электрона в нормальном состоянии и служит мерой для напряжения ионизации.

Этот терм обыкновенно представляет терм s , а для некоторых элементов также терм p ; следовательно, он есть помноженное на h число колебаний предела ($n = \infty$) главной серии или общего предела обоих побочных серий. В очень запутанных спектрах термы d и f соответствуют также нормальному состоянию. От нашей простой модели атома, где мы заменили механическое движение оптического электрона механическим, принимая при этом силовое поле тела атома, как сферически симметричное, — мы, конечно, можем требовать только очень грубого приближения к свойствам линейных спектров, излучаемых нашей моделью.

В действительности, она дает вполне понятное расположение серий, линий и термов и возрастающее, так сказать, водородо-

подобие высших серий. Из самых важных фактов назовем, во-первых, *необъяснимый факт* множества термов. Во всех спектрах щелочных элементов термы $p, -d$ двойные, а в земельно-щелочных спектрах встречаются даже и трехкратные термы $p, -d \dots$.

Другие элементы, напр. Sc, Ti, Va, Cr, Mn, Fe обнаруживают кратности еще высшие. Далее, упомянем факт, что многие элементы, характеризующиеся многими системами термов, имеют описанное здесь строение; напр. щелочно-земельные элементы имеют одну систему простых термов, вторую систему простых s -термов, и трехкратных $p, -d, \dots$ термов. Наконец, встречаются еще исключения из правил, приведенных выше, для случая изменения k во время квантовых переходов. *Обилие* термов принципиально можно понимать, как нарушение центральной симметрии тела атома. Если они малы, то они вызывают вековую прецессию векторов импульса вращения оптического электрона и тела атома вокруг оси общего импульса вращения всей системы. Возникает пространственное квантование, причем каждой позиции (установке) соответствует определенное, несколько иное значение энергии. Правда, это рассуждение приводит к мультиплетам, не соответствующим точно действительности¹.

Предполагается, что *многократные системы термов* возникают вследствие того, что остов атома испытывает разные состояния, в первую очередь может иметь разные значения импульса вращения. Наконец, предположение о квантовых переходах электронов корпуса атома представляет возможность объяснения *отклонений от выборочных правил для k* .

§ 25. Оценка значений энергии внешних траекторий в неводородоподобных спектрах

Мы нашли, что траектория оптического электрона для большого k почти водородоподобна, так как она находится приближенно в кулоновском поле сил. Для малого k траектория приближается к области электронов тел атома. До тех пор, пока она не проникнет в них, можно в грубом приближении потенциальную энергию центрального поля сил развернуть в ряд² по падающим степеням радиуса

$$(1) \quad U(r) = -\frac{e^2 Z}{r} \left(1 + c_1 \left(\frac{a}{r} \right) + c_2 \left(\frac{a}{r} \right)^2 + \dots \right),$$

где a обозначает длину, которую удобно положить равной a_H .

¹ Исследования этих противоречий показывают, что это объясняется не только несовершенством модели, но что здесь существуют глубокие кванто-теоретические затруднения; они связаны с вопросом о применении квантовых правил многократно периодических систем.

Современное состояние теории мультиплетов и эффекта Зеемана изложено в работе E. Back и A. Lande, Zeemanefekt und Multiplettstruktur der Spektrallinien, Berlin, Julius Springer 1924, Bd. I.

² См. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 3 Aufl., S. 721.

Тогда радиальный интеграл действия по (4) § 2 дает:

$$J_r = \oint \sqrt{-A + 2\frac{B}{r} - \frac{C}{r^2} + \frac{D}{r^3} + \dots} dr,$$

где положено:

$$\begin{aligned} A &= -2m W' \\ B &= me^2 Z \\ C &= \frac{k^2 \hbar^2}{4\pi^2} - 2me^2 Z a_H c_1 \\ D &= +2me^2 Z a_H^2 c_2. \end{aligned}$$

Примем, во-первых, что квадратический член $\frac{a}{r}$ мал по сравнению с линейным членом, и вычислим, как первое приближение, влияние дополнительного члена $c_1 \frac{a}{r}$ в потенциальной энергии на значение терма.

Вычисление можно произвести вполне строго для любой величины c_1 .

Фазовый интеграл имеет ту же форму, что и в § 22, и мы с помощью комплексного интегрирования получим [срав. (5) приложение II]:

$$J_r = (n-k) h = 2\pi \left(-\sqrt{C} + \frac{B}{\sqrt{A}} \right)$$

из чего следует:

$$A = -2m W = \frac{4\pi^2 B^2}{[(n-k)h + 2\pi\sqrt{C}]^2}.$$

Заменим B и C их значениями и введем по (2) § 23 постоянную Р и д берга; тогда

$$(2) \quad W = -\frac{R h Z^2}{(n+\delta)^2},$$

где [(применяя 8) § 23]

$$\delta = -k + \sqrt{k^2 - \frac{8\pi^2 m e^2 Z}{\hbar^2} a_H c_1} = -k + \sqrt{k^2 - 2Z c_1}.$$

Если отклонение от кулоновского поля незначительно, то можно написать

$$(3) \quad \delta = -\frac{Z c_1}{k}.$$

Следовательно, влияние дополнительного члена в потенциальной энергии на значение терма можно выразить следующим образом:

Если записать энергию в форме $-\frac{RhZ^2}{n^{*2}}$, то эффективное

квантовое число n^* отклоняется от целого числа n на малое значение δ .

Отклонение не зависит от n , и его значение тем меньше, чем больше k . Отклонение от кулоновского поля, обусловленного электронами остова атома, заключается в быстром изменении степени r , так как с уменьшением r притягательное действие ядра все меньше и меньше ослабляется электронами тела атома. Считая, что задан первый член ряда, мы говорим, что c_1 в нашей развертке (1) — положительное. Тогда δ будет отрицательным, так что величину n^* эффективного квантового числа нужно ожидать меньшей, чем n . Траектория, как и в случае периодического движения, имеет вид *розетки*. Кстати, здесь легко привести ее уравнение. С этой целью введем опять координаты r, ψ в плоскости траектории.

Из (12) § 21, следовательно, вытекает траектория в форме дифференциального уравнения:

$$\frac{d\psi}{dr} = \frac{\frac{J_2}{2\pi}}{r^2 \sqrt{2\mu W + \frac{2\mu e^2 Z}{r} - \left(\frac{J_2^2}{4\pi^2} - 2\mu e^2 Z c_1 a_H\right) \frac{1}{r^2}}}$$

или

$$(4) \quad \frac{d\psi}{dr} = \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{\sqrt{C}}{r^2 \sqrt{-A + \frac{2B}{r} - \frac{C}{r^2}}}$$

Уравнение имеет почти ту же самую форму, что и в кеплеровском движении; A и B имеют те же значения, что и там:

$$A = 2\mu(-W), \quad B = \mu e^2 Z.$$

C немного изменилось:

$$C = \frac{J_2^2}{4\pi^2} - 2\mu e^2 Z a_H c_1 = \frac{J_2^2}{4\pi^2} - \frac{h^2 Z}{2\pi^2} c_1$$

и γ имеет значение

$$(5) \quad \gamma = \sqrt{1 - \frac{2h^2 Z}{J_2^2} c_1}$$

Интегрирование уравнения (4) производится так же, как и при кеплеровском движении, и мы получаем (сравни § 22):

$$r = \frac{C}{B + \sqrt{B^2 - AC} \cos \gamma (\psi - \psi_0)}$$

Вводя здесь сокращенную запись,

$$\frac{C}{B} = q, \quad 1 - \frac{AC}{B^2} = \varepsilon^2$$

напишем

$$(6) \quad r = \frac{q}{1 + \varepsilon \cos \gamma (\psi - \psi_0)}$$

Уравнение траектории отличается от уравнения эллипса с параметром q и эксцентриситетом ε на множитель γ . За то время, пока r произведет одну либрацию, истинная аномалия ψ возрастет на $\frac{2\pi}{\gamma}$. Траектория движения приближается к эллипсу

тем больше, чем меньше дополнительный член при потенциальной энергии c_1 , и для $c_1 = 0$ она переходит в эллипс. Для малого c_1 траекторию можно рассматривать, как эллипс, перигелий которого медленно вращается с угловой скоростью:

$$\dot{\omega}_1 \left(\frac{1}{\gamma} - 1 \right) = \omega_1 \frac{h^2 Z}{J_2^2} c_1 + \dots = \dot{\omega}_1 \cdot \frac{c_1 Z}{k^2} + \dots$$

Здесь ω_1 обозначает среднее движение точки на эллипсе. Теперь примем во внимание из (1) член $c_2 \left(\frac{a}{r} \right)^2$ в случае, когда он имеет незначительное влияние. Посредством комплексного интегрирования [ср. (10) приложение II] мы находим

$$J_r = (n - k) h = 2\pi \left(-\sqrt{C} + \frac{B}{\sqrt{A}} + \frac{BD}{2C\sqrt{C}} \right)$$

из чего

$$A = -2mW = \frac{4\pi^2 B^2}{\left[(n - k) h + 2\pi \sqrt{C} - \pi \frac{BD}{C\sqrt{C}} \right]^2}$$

и

$$(2) \quad W = -\frac{RhZ^2}{n^{*2}} = -\frac{RhZ^2}{(n + \delta)^2},$$

где на этот раз

$$(7) \quad \delta = -k + \sqrt{k^2 - 2Zc_1} - \frac{Z^2 c_2}{\sqrt{k^2 - 2Zc_1}} - 3 = \\ = -\frac{Zc_1}{k} - \frac{Z^2 c_1^2}{2k^3} - \frac{Z^2 c_2}{k^3} + \dots$$

Если принять во внимание третий член разложения $c_3 \left(\frac{a}{r}\right)^3$, то, поступая таким же образом, можно найти зависимость величины δ от n в форме

$$\delta = \delta_1 + \frac{\delta_2}{n^2}.$$

Но мы не станем производить этой операции, а вычислим еще раз влияние дополнительного члена потенциальной энергии посредством применения теории *вековых возмущений* (§ 18). Чем меньше величина c_1 , тем менее общим будет наш результат. Во-первых, напомним

$$H = H_0 + H_1,$$

где H_0 — функция Гамильтона кеплеровского движения; она равна

$$H_0 = W_0 = -\frac{RhZ^2}{n^2},$$

причем мы

$$H_1 = -\frac{e^2 Z}{r} \left[c_1 \left(\frac{a_H}{r}\right) + c_2 \left(\frac{a_H}{2}\right)^2 + \dots \right]$$

будем рассматривать, как возмущающую функцию. Невозмущенная проблема вырождена дважды, возмущение приводит ее к однократному вырождению. Вековое движение угловых переменных, не являющихся теперь более вырожденными, и влияние возмущения на энергию мы получим посредством усреднения H_1 по невозмущенному движению. Так мы получаем:

$$W_1 = -e^2 Z \left[c_1 a_H \frac{\bar{1}}{r^2} + c_2 a_H^2 \frac{\bar{1}}{r^3} + c_3 a_H^3 \frac{\bar{1}}{r^4} + c_4 a_H^4 \frac{\bar{1}}{r^5} + \dots \right].$$

Средние значения по (19) § 22 выражаются:

$$\frac{\bar{1}}{r^2} = \frac{1}{ab} = \frac{Z^3}{a_H^2 n^2 k}$$

$$\frac{\bar{1}}{r^3} = \frac{1}{b^3} = \frac{Z^3}{a_H^3 n^2 k^3}$$

$$\frac{\bar{1}}{r^4} = \frac{a \left(1 + \frac{\epsilon^2}{2}\right)}{b^5} = \frac{\left(3 - \frac{k^2}{n^2}\right) Z^4}{2a_H^4 n^3 k^5}; \quad \frac{\bar{1}}{r^5} = \frac{a^2 \left(1 + \frac{3}{2} \epsilon^2\right)}{b^7} = \frac{4 \left(5 - 3 \frac{k^2}{n^2}\right) Z^5}{2a_H^5 n^3 k^7}$$

Если ввести постоянную Ридберга

$$R = \frac{e^2}{2a_H h},$$

то будет

$$(8) W = -\frac{RhZ^2}{n^2} \left[1 + \frac{2Zc_1}{nk} + \frac{2Z^2c_2}{nk^3} + \frac{Z^3 \left(3 - \frac{k^2}{n^2} \right) c_3}{nk^5} + \frac{Z^4 \left(5 - 3 \frac{k^2}{n^2} \right) c_4}{nk^7} + \dots \right]$$

Запишем W в форме

$$(9) W = -\frac{RhZ^2}{n^{*2}}$$

тогда, если произведением c_i пренебречь, имеем:

$$(10) n^* = n + \delta = n - \frac{Zc_1}{k} - \frac{Z^2c_2}{k^3} + Z^3c_3 \left(-\frac{3}{2k^5} + \frac{1}{2k^3n^2} \right) + \\ + Z^4c_4 \left(-\frac{5}{2k^7} + \frac{3}{2k^5n^2} \right) + \dots$$

или

$$(11) n^* = n + \delta_1 + \frac{\delta_2}{n^2} + \dots,$$

где

$$\delta_1 = -\frac{Zc_1}{k} - \frac{Z^2c_2}{k^3} - \frac{3Z^3c_3}{2k^5} - \frac{5Z^4c_4}{2k^7} - \dots$$

$$\delta_2 = \frac{Z^3c_3}{2k^3} + \frac{3Z^4c_4}{2k^5} + \dots$$

Сравним теперь эти теоретические формулы с данными опыта. Взятые из наблюдений термы неводородоподобных спектров можно записать действительно в форме:

$$\frac{RZ^2}{(n+\delta)^2},$$

где δ в общем случае очень мало зависит от n . Ридберг¹ впервые привел эту формулу (с δ независимым от n) и подтвердил измерениями многочисленных спектров; поэтому мы будем в дальнейшем величины δ называть *поправкой* Ридберга. Некоторые встречающиеся отклонения были изложены Ритцом², давшим для отличия величины n^* от целого числа целый развернутый ряд

$$(12) \delta = \delta_1 + \delta_2 \frac{1}{n^2} + \dots$$

¹ J. R. Rydberg, K. Svenska Akad. Handl., Bd. 23, 1889 и независимо от него работа H. Kayser u. C. Runge, Berlin. Akad., 1889 до 1892.

² W. Ritz, Ann. d. Physik, Bd. 12, S. 264, 1908; Physikal. Zeitschr., Bd. 9, S. 521, 1908.

Ритц пользовался также формой

$$(13) \quad \nu = \frac{RZ^2}{(n + \delta_1 + \bar{\delta}_2 \nu)^2}.$$

§ 26. Формула Ридберга-Ритца

Формула Ридберга-Ритца сохраняет свою силу не только для термов внешних траекторий, но и для траекторий, проникающих в корпус атома, которые мы будем называть „*проникающими траекториями*“. В действительности их можно вывести теоретически для самого общего случая. Покажем первым делом, что для произвольного *центрального поля* формула:

$$(1) \quad \nu = \frac{RZ^2}{(n + \delta_1 + \bar{\delta}_2 \nu)^2}$$

соответствует весьма поучительному развернутому ряду¹.

Связь между квантовыми числами и термом устанавливается посредством уравнения [ср. (4) § 21]:

$$(n - k) h = \oint \sqrt{-2m [h\nu + U(r)] - \frac{h^2 k^2}{4\pi^2 r^2}} dr.$$

Сравним это уравнение с выражением

$$(n^* - k) h = \oint \sqrt{-2m \left[h\nu + \frac{e^2 Z}{r} \right] - \frac{h^2 k^2}{4\pi^2 r^2}} dr,$$

которое для равных ν относится к кулоновскому полю. Здесь n^* , конечно, не есть целое число: оно имеет значение, отвечающее соотношению

$$\nu = \frac{RZ^2}{n^{*2}}.$$

Разность обоих интегралов является функцией только одних ν и k . Предположим, что мы развернули ее в ряд по ν и положили равной

$$-h [\delta_1(k) + \bar{\delta}_2(k) \nu + \dots].$$

Тогда следует

$$n^* - n = \delta_1 + \bar{\delta}_2 \nu + \dots$$

и

$$\nu = \frac{RZ^2}{(n + \delta_1 + \bar{\delta}_2 \nu + \dots)^2}.$$

Благодаря тому, что для больших значений n терм ν стремится быстро к нулю, мы можем сделать заключение, что поправка $\delta_1 + \bar{\delta}_2 \nu$ с растущими n быстро сходится к некоторому

¹ G. Wentzel, Zeitschr. f. Physik, Bd 19, S. 53, 1923.

определенному предельному значению. Бором было высказано глубокомысленное заключение в отношении обоснования формулы Ридберга-Ритца. Смысл введения центрального поля, собственно говоря, заключается в том, чтобы с помощью простой механической модели можно было описать в действительности немеханические, квантовые взаимоотношения между телом атома и оптическим электроном, при отсутствии всякого обмена энергии между ними. Этому предположению *постоянства энергии* оптического электрона достаточно, чтобы прийти к формулам серий, не делая никаких допущений относительно силового поля. Вследствие этого такой вывод возможен не только для любых атомов, но, даже и для молекул. При этом они посылают не линейные спектры, а полосатые; однако последние вызываются главным образом скачками оптического электрона, перекрывающимися квантовыми переходами вращений и ядерных колебаний. Этот вывод совершенно не зависит от того, происходит ли между остовом и электроном обмен энергией или нет, т. е. можно ли определить аналогично центральному движению азимутное квантовое число k или нет. Мы делаем единственное допущение, по которому остов (содержащий в одном атоме одно ядро) мал по сравнению с размерами траектории оптического электрона. Тогда поле вне тела атома на большей части траектории будет очень похоже на кулоновское поле. Расстояние афелия от центра атома определяется только потенциальной энергией в афелии; следовательно, оно одинаково для всех петель траектории независимо от того, равны эти петли или нет (как при центральном поле). После этого можно эффективное квантовое число n^* определить так, чтобы между n^* и расстоянием афелия или энергией в кулоновском поле имела место следующая связь:

$$(2) \quad W = -\frac{R h Z^2}{n^{*2}}.$$

Благодаря периодичности электронного движения мы можем предположить, что для него существует главное квантовое число n ; тогда W является функцией от $J = hn$ и для частоты движения от афелия к афелию можно написать

$$(3) \quad \nu = \frac{\partial W}{\partial J} = \frac{1}{h} \frac{\partial W}{\partial n}.$$

Допущение, что остов мал, приводит к последствию, что часть пути, проникающая в остов, пробегается за очень короткое мгновение времени по сравнению с временем прохождения внешних петель траектории. Вследствие этого частота дополнительного эллипса

$$\nu^* = \frac{1}{h} \frac{\partial W}{\partial n^*} = \frac{2 R Z^2}{n^{*3}}$$

почти совпадает с частотой ν .

Разность времен обхода $\frac{1}{v}$ истинной траектории и $\frac{1}{v^*}$ траектории дополнительного эллипса почти не зависит от внешних петель пути, а, следовательно, и от n^* . Положим ее равной b , так что

$$(4) \quad \frac{1}{v} = \frac{1}{v^*} + b = \frac{n^{*3}}{2RZ^2} + b.$$

Уравнения (2), (3) и (4) приводят к виду:

$$v = \frac{1}{\frac{n^{*3}}{2RZ^2} \left(1 + \frac{2bRZ^2}{n^{*3}}\right)} = \frac{1}{h} \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{-RhZ^2}{n^{*2}} \right) = \frac{2RZ^2}{n^{*3}} \frac{dn^*}{dn}.$$

Таким образом мы получаем следующее дифференциальное уравнение; связывающее n и n^* ,

$$\frac{dn}{dn^*} = 1 + \frac{2bRZ^2}{n^{*3}}$$

и решение его

$$n = n^* - \delta_1 - \frac{\bar{\delta}_2}{n^{*2}}$$

где δ_1 — постоянная интегрирования и $\bar{\delta}_2 = bRZ^2$.

Выражая в поправочном члене $\frac{1}{n^{*2}}$ через v , мы вновь приходим к формуле Ритца (1).

Для того, чтобы иметь представление о верности этой формулы, мы приведем термы двух типичных спектров Na и Al и их эффективные квантовые числа n^* :

Na										
<i>s</i>	1,63	2,64	3,65	4,65						
<i>p</i>		2,12	3,13	4,14						
<i>d</i>			2,99	3,99	4,99					
<i>f</i>				4,00	5,00					
Al										
<i>s</i>		2,19	3,22	4,23	5,23					
<i>p</i>	1,51	2,67	3,70	4,71	5,72	6,23				
<i>d</i>		2,63	3,42	4,26	5,16	6,11	7,08	8,07		
<i>f</i>			3,97	4,96	5,96					

Обзор спектра Na и серий s , p , f спектра Al показал некоторую особенность, сохраняющуюся во всех сериях термов и заключающуюся в очень незначительной зависимости поправки Ридберга $n^* - n$ от числа оборотов. Серия d алюминия и еще кое-какие известные серии представляют исключение в том, что предельное значение поправки достигается при сравнительно высоком числе оборотов. Значения δ мы можем определить только с точностью до целого числа, поскольку мы пока еще не знаем квантового числа n . Выберем их здесь так, чтобы значения δ при увеличении k уменьшились и чтобы они были по возможности малы. Тогда мы получим для больших n предельные значения:

	s	p	d	f
Na	-1,35	-0,86	-0,01	0,00
Al	-1,77	-1,28	-0,93	-0,04

Из всех этих примеров и спектров, расположенных по сериям, видно, что $|\delta|$ при приближении траектории к ядру увеличивается более сильно, чем $\frac{1}{k}$, или $\frac{1}{k^3}$, или $\frac{1}{k^5}$, что соответствует уравнению (10) § 25. На этот раз большие значения δ показывают нам, что их нельзя считать малыми поправками n . Большие отклонения значений термов от водородных термов объясняются тем, что траектории оптического электрона, хотя бы и в возбужденных состояниях, никогда не проходят только вне остова.

Внутренние части проникающей траектории находятся под гораздо большим влиянием ядра, чем внешние части.

Следовательно, они проходят в силовом поле, подобном кулоновскому полю с высоким ядерным зарядом. Для решения такого вопроса формула (1) § 25 потенциальной энергии не рассчитана. Так как в Na между термами d и p появляется резкая незакономерность в изменениях значений δ , есть основание полагать, что пути d проходят вне корпуса и что s -и p -пути проникают в этот остов.

§ 27. Поправки Ридберга для внешних путей и поляризуемость остова атома

Рассмотрим теперь физические влияния, возникающие по причине отличия силового поля (вне остова атома) от поля кулоновского характера¹.

¹) M. Born u. W. Heisenberg, Zeitschr. f. Physik, Bd. 23, S. 388, 1924. Из этих работ взята также следующая таблица.

Во-первых, необходимо установить, какие степени $\frac{a}{r}$ имеют самое существенное значение в выражении потенциала. Запишем траекторную энергию в форме

$$W = - \frac{RhZ^2}{\left(n + \delta_1 + \frac{\delta_2}{n^2}\right)^2}$$

Дополнительный член $-\frac{e^2Z}{r} \cdot c_1 \frac{a_H}{r}$ в потенциальной энергии в силу (10) § 25 дает Ридберговскую поправку

$$\delta_1 = - \frac{Zc_1}{k}$$

и „поправку Ритца“

Дополнительный член $-\frac{e^2Z}{r} \cdot c_2 \frac{a_H^2}{r^2}$ дает

$$\delta_1 = - \frac{Z^2c_2}{k^3}, \quad \delta_2 = 0$$

и дополнительный член $-\frac{e^2Z}{r} \cdot c_3 \frac{a_H^3}{r^3}$ дает

$$\delta_1 = - \frac{3}{2} \frac{Z^3c_3}{k^5}, \quad \delta_2 = \frac{Z^3c_3}{2k^3}, \quad \frac{\delta_2}{\delta_1} = - \frac{k^2}{3}$$

и, наконец, дополнительный член $-\frac{e^2Z}{r} \cdot c_4 \frac{a_H^4}{r^4}$ приводит к уравнениям:

$$\delta_1 = - \frac{5}{2} \frac{Z^4c_4}{k^7}, \quad \delta_2 = \frac{3Z^4c_4}{2k^5}, \quad \frac{\delta_2}{\delta_1} = - \frac{3}{5} k^2$$

В следующей таблице приводятся найденные из спектров значения поправки Ридберга и Ритца — в их отношении к особенно простым спектрам щелочных металлов

		Li	Na	K	Rb	Cs
p	$-\delta_1$	0,049	}	T	T	T
	δ_2	0,031				
	$-\delta_2/\delta_1$	0,63				
d	$-\delta_1$	—	0,015	0,25	0,35	}
	δ_2	—	0,036	0,80	0,99	
	$-\delta_2/\delta_1$	—	2,4	3,2	2,8	
f	$-\delta_1$	—	0,0020	0,009	0,36	0,032
	δ_2	—	0,0064	0,035	0,35	0,16
	$-\delta_2/\delta_1$	—	3,2	3,9	9,8	5,0

Знаком Т в таблице отмечается тот факт, что ридберговская поправка уже настолько велика, что разложение потенциала по степеням $\frac{1}{r}$ оказывается недопустимым.

Большое значение $-\frac{\delta_2}{\delta_1}$ указывает на то, что высоких степеней $\frac{1}{r}$ в потенциале заметно много.

Для членов $\frac{c_3}{r^4}$ и $\frac{c_4}{r^5}$ получаются теоретически следующие значения:

	k	$-\delta_2/\delta_1$	
		для $\frac{c_3}{r^4}$	для $\frac{c_4}{r^5}$
p	2	1,33	2,4
d	3	3,0	5,4
f	4	5,33	9,6

Таблица имеет такой вид, как будто член с $\frac{c_3}{r^4}$ есть наиболее существенный дополнительный член. В действительности, такой дополнительный член потенциальной энергии теоретически вполне понятен. Если, например, остов рассматривать не как абсолютно жесткий, а поддающийся деформации, то он содержит в поле оптического электрона электрический момент. Если электрон находится достаточно далеко от остова, то возбужденное им поле $[E] = \frac{e}{r^2}$ в области остова можно рассматривать, как однородное поле. Этому полю пропорционален момент, индуцирующийся телом атома: $p = \frac{\alpha e}{r^2}$. Такой дипольный момент обла- дает вблизи себя электрическим полем. Если представить, что оно возникло благодаря смещению в одну точку двух зарядов $\frac{p}{l}$, находившихся на расстоянии l , то легко видеть, что в направлении его продолжения на оптический электрон действует сила вида:

$$\lim_{l \rightarrow 0} \frac{pe}{l} \left[\frac{1}{r^2} - \frac{1}{(r+l)^2} \right] = pe \frac{d}{dr} \left(-\frac{1}{r^2} \right) = \frac{2pe}{r^3} = \frac{2\alpha e^2}{r^5}.$$

Ее потенциал равен $-\frac{\alpha e^2}{2r^4}$; пренебрегая остальными отклонениями от кулоновского поля, мы имеем

$$U(r) = -\frac{e^2 Z}{r} \left(1 + \frac{\alpha}{2 Z a_H^3} \frac{a_H^3}{r^3} \right)$$

и

$$\delta_1 = -\frac{3 Z^2 \alpha}{4 a_H^3 k^5}, \quad \delta_2 = \frac{Z^2 \alpha}{4 a_H^3 k^3}.$$

Наше предположение, что отклонения силового поля от кулоновского поля обусловлены, главным образом, индуктирующимся дипольным моментом, можно проверить вычислением „поляризуемости“ α по экспериментальным значениям δ_1 и δ_2 . Относительно остовов атомов, например, щелочных металлов Li, Na, K, Rb, Cs, необходимо предположить, что они построены подобно (содержащим одинаковое число электронов) нейтральным атомам благородных газов He, Ne, A, Kr, X, (подробнее см. § 29).

Значения α этих атомов можно вычислить из диэлектрической постоянной, которая связана со значениями α остовов щелочных металлов простым соотношением.

Из экспериментально найденных значений δ_1 щелочных металлов следует

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
$\alpha \cdot 10^{24} =$	0,314	0,405	1,68	—	6,48

Здесь используются f , термы кроме Li, терм p которого служит для вычисления; Rb был пропущен ввиду выпадения для него Ридберговской поправки и поправки Ритца. Поляризуемость α благородных газов с диэлектрической постоянной ϵ или преломлением n для бесконечно длинных волн связана Лоренц-Лоренцевской формулой

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{3}{4\pi N} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2},$$

где N — число атомов в единице объема.

Экстраполируя оптически измеренный коэффициент преломления на бесконечно длинные волны, находим

	He	Ne	A	Kr	X
$\alpha \cdot 10^{24} =$	0,20	0,39	1,63	2,46	4,00

Значение α -ионов щелочных металлов должны быть немного меньшими, так как объем ионов, благодаря высокому ядерному заряду, мал по сравнению с получающимися атомами благородного газа.

Таким образом, мы приходим к заключению, что вычисленные по спектру значения α , хотя и имеют правильный порядок величины, но все же являются немного большими. Разницу эту можно объяснить тем, что рядом с индуктирующим моментом появляется другое отклонение от кулоновского поля, обязанное

также дополнительному члену $\frac{e_n}{r^4}$. В этом месте мы не можем пока проверить возможности допущения такого предположения, но отметим, что при современном уровне знаний строения ионов, подобных ионам благородных газов, вряд-ли такая возможность допустима.

Оставаясь при приведенном здесь объяснении ридберговской поправки с помощью поляризуемости остова, мы сталкиваемся с противоречием, непреодолимым с точки зрения наших квантовых правил. Но выше нами было уже указано, что объяснение тончайших особенностей спектров мультиплетов и тесно связанного с этим аномального эффекта Зеемана, (ср. конец § 24) не входит вообще в рамки квантовой теории многопериодических систем. В теории этих явлений пришли к формальному выводу: считать квантовое число „половинчатым“, т. е. что ему можно придавать значение $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$. Нужно ожидать, что при дальнейшем развитии теории собственные квантовые величины останутся, как и до сих пор, целыми числами и что величина k , встречающаяся в нашей приближенной теории, не представляет собой такой квантовой величины, а каким-то посредственным образом состоит сама из них. Мы не будем здесь входить в подробности этого вопроса, только исследуем, какие значения будут получать α , если положить в наших формулах k равным „половинчатому“ числу.

Так из спектроскопических значений δ , мы получаем следующие значения α :

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
$\alpha \cdot 10^{24} =$	0,075	0,21	0,87	—	3,36

Эти числа правильно отображают значения α благородных газов. Такую связь можно проследить и дальше, анализируя значения α других многозначных ионов, подобных ионам идеального газа, которые можно определить частично по Ридберговским поправкам спектров ионизированных элементов (искровые спектры) частично по твердым солям (ионные решетки); этим достигаются новые подтверждения того допущения, согласно, которому поправка Ридберга терм внешних траекторий в рассматриваемых спектрах обязана поляризуемости остова и что квантовое число k необходимо брать половинчатым числом. Но излагаемые в нашем томе соображения, впрочем, вовсе не зависят от решения вопроса, брать ли k целым числом или нет.

§ 28. Проникающие траектории

Большое значение ридберговских поправок мы в § 26 объяснили тем, что оптический электрон проникает глубоко в остов и, следовательно, попадает в область высокого воздействия ядра.

Опыт Шредингера¹ дает оценку порядкам величин δ , которые нужно бы было ожидать для таких проникающих путей. Он

¹ E. Schrödinger, Zeitschr. f. Physik, Bd. 4, S. 347, 1921.

мысленно представляет остов равномерно отрицательно заряженной оболочкой сферы, вне которой господствует кулоновское поле, соответствующее ядерному заряду $Z^{(a)}$ (1 в нейтральном, 2 при просто ионизированном атоме); внутри. ее возникает также кулоновское поле, но с большим ядерным зарядом $Z^{(b)}$. В тех местах, где перигелиево расстояние вычисленного в силовом поле с ядерным зарядом $Z^{(a)}$ эллипса квантового пути меньше радиуса сферической оболочки, путь проникает в середину; тогда траектория состоит из двух эллипсных дуг, смыкающихся плавно и непрерывно (рис. 14).

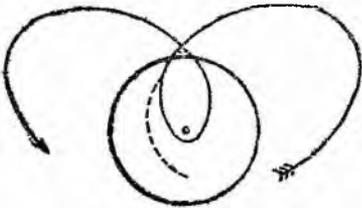


Рис. 14.

При заданных квантовых числах n и k , зарядах оболочки и ядра в радиусе оболочки можно вычислить эффективное квантовое число n^* или поправку δ .

Мы не будем приводить здесь вычислений Шредингера, а только покажем, что для такой модели атома, состоящей, даже из множества концентрически заряженных оболочек, связь квантовых чисел и

энергии выражается элементарными функциями ¹.

Пусть радиусы оболочек ρ_1, ρ_2, \dots будут расположены по убывающим величинам их зарядов $-z_1 e, -z_2 e, \dots$.

Потенциальная энергия промежуточного пространства между оболочкой ρ_s и ρ_{s+1}^* будет

$$U_s(r) = -Z_s \frac{e^2}{r} + c,$$

где

$$Z_0 = Z^{(a)}$$

$$Z_s = Z^{(a)} + \sum_{\sigma=1}^s z_{\sigma}$$

и c_s определяется из условия, что потенциал на оболочках изменяется непрерывно. Из этого следует

$$c_s = \sum_{\sigma=1}^s \frac{e^2}{\rho_{\sigma}} z_{\sigma}$$

Вследствие того, что мы сейчас уже знаем потенциальную энергию, как функцию r , мы можем вычислить перигелий r_{min} и установить, внутри каких оболочек $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_p$ он находится. Радиальный интеграл действия в силу (4) § 21 имеет тогда форму

$$J_r = 2 \int_{\rho_1}^{r_{\text{max}}} \sqrt{-A_0 + 2 \frac{B_0}{r} - \frac{C}{r^2}} dr +$$

¹ Ср. также G. Wentzel, Zeitschr. f. Physik, Bd. 19, S. 53, 1923 или стр. 55.

$$\begin{aligned}
 & + 2 \int_{p_1}^{p_1} \sqrt{-A_1 + 2 \frac{B_1}{r} - \frac{C}{r^2}} dr + \\
 & + 2 \int_{p_2}^{p_2} \sqrt{-A_2 + 2 \frac{B_2}{r} - \frac{C}{r^2}} dr + \dots \\
 & + \int_{r_{\min}}^{p_p} \sqrt{-A_p + 2 \frac{B_p}{r} - \frac{C}{r^2}} dr,
 \end{aligned}$$

где

$$A_s = -2m(W - c_s)$$

$$B_s = me^2 Z_s$$

$$C = \frac{k^2 h^2}{4 \pi^2}.$$

Все интегралы можно выразить через элементарные функции; так мы получим J_r и, следовательно, $n - k$, как функцию W и k , наконец, W как функцию n и k .

Представление Шредингера о заряженной оболочке мы используем по Ван-Урк¹ для оценки значений δ проникающих путей.

Первым делом отметим, что при заданном внешнем эллипсе радиальный интеграл действия тем больше, чем больше радиус имеет сферическая оболочка, так как тем больший промежуток времени электрон находится под полным воздействием ядерного заряда. Итак, в шредингеровской модели получается нижний предел для значения δ при условии, если допустить, что траектория вообще является проникающей, и выбрать радиус оболочки так, чтобы она касалась внешнего эллипса.

Найдем значение, к которому стремится δ для больших n (зависимость от n в шредингеровской модели очень незначительна) для чего примем за перигелий внешнего эллипса приближенно перигелий параболы, где путь s мы будем писать как $\frac{1}{2Z^{(a)}} a_n$ или в более общем виде $\frac{\zeta}{Z^{(a)}} a_n$.

В виду того, что радиус оболочки мы выбираем такой же величины, общий путь оптического электрона в большем приближении можно представить, как два совершенных эллипса. Для радиального интеграла действия получается

$$J_r = J_r^{(a)} + J_r^{(b)},$$

¹ A. Th. van Urk, Zeitschr. f. Physik, Bd 13, S. 268, 1923.

Теперь спектроскопический терм представляет работу отрыва внешнего электрона, поэтому он равен энергии внешнего эллипса

$$W = - \frac{R h^3 Z^{(a)2}}{(J_r^{(a)} + J_\psi)^2},$$

где J_ψ представляет общий импульс вращения для обоих эллипсов, умноженный на 2π . Сравним его с энергией в форме

$$W = - \frac{R h Z^{(a)2}}{n^{*2}}.$$

Тогда для эффективного квантового числа вытекает

$$n^* = \frac{1}{h} (J_r^{(a)} + J_\psi) = \frac{1}{h} (J_r - J_x^{(i)} + J_\psi).$$

И теперь уже

$$J_r + J_\psi = n h,$$

следовательно,

$$(1) \quad \delta = n^* - n = - \frac{J_x^{(i)}}{h} = - \left(\frac{J^{(i)}}{h} - k \right),$$

где $J^{(i)}$ представляет сумму интегралов действия внутреннего эллипса. $J^{(i)}$ выражается большой полуосью a внутреннего эллипса:

$$a = \frac{a_H}{Z^{(i)}} \left(\frac{J^{(i)}}{h} \right)^2,$$

а a в свою очередь связано с радиусом оболочки:

$$a(1 + \epsilon) = \frac{\zeta}{Z^{(a)}} a_H,$$

где

$$\epsilon = \sqrt{1 - \frac{h^2 k^2}{J^{(i)2}}}.$$

Исключая из этих трех уравнений ϵ и a , мы получаем

$$\left(\frac{J^{(i)}}{h} \right)^2 \left(1 + \sqrt{1 - \frac{k^2}{(J^{(i)}/h)^2}} \right) = \zeta \frac{Z^{(i)}}{Z^{(a)}},$$

после чего, решая относительно $\frac{J^{(i)}}{h}$ и подставляя в (1), имеем:

$$(2) \quad \delta = - \frac{\zeta \frac{Z^{(i)}}{Z^{(a)}}}{\sqrt{2\zeta \frac{Z^{(i)}}{Z^{(a)}} - k^2}} + k.$$

Уравнение (1) сохраняется приближенно и тогда, когда внешний эллипс не касается оболочки. Необходимо только, чтобы радиус оболочки был мал по сравнению с большой осью внешнего эллипса (что всегда имеет место при большом главном квантовом числе) и $Z^{(i)}$ было значительно больше $Z^{(a)}$. В этом случае ошибка, которую мы делаем, заменяя интеграл действия по внешней части пути интегралом по всему внешнему эллипсу, получается незначительной; то же в отношении замены внутренней части полным внутренним эллипсом. Афелий внутреннего эллипса лежит незначительной частью вне оболочки (благодаря быстрому уменьшению потенциальной энергии в поле с ядерным зарядом $Z^{(i)}$). Сумма $J^{(i)}$ интегралов действия внутреннего эллипса однозначно зависит от большей оси этого эллипса и поэтому почти не зависит от n .

В приближении, допущенном в формуле (1) δ от n не зависит. Это приближение тем ближе, чем больше большая ось внешнего эллипса; так как это наступает при растущем n очень быстро, то, с возрастанием n , δ принимает очень скоро постоянное значение.

Если существуют квантовые пути, проходящие полностью внутри оболочек, и если $n^{(i)}$ — главное квантовое число самого большого между ними, то имеет силу следующая запись

$$n^{(i)} < \frac{J^{(i)}}{h} < n^{(i)} + 1$$

и

$$(3) \quad \delta = -(n^{(i)} + \epsilon - k) \quad 0 < \epsilon < 1.$$

Эта формула не зависит от шредингеровской модели заряженной сферической оболочки; и лишь на основании того факта, что афелий внешнего пути велик по сравнению с радиусом тела атома и что проникающий во внутрь атома электрон быстро проходит в область высоких ядерных зарядов. Бор¹ ранее Ван-Урка вывел ее следующим образом:

Радиальный интеграл $J_r = h(n - k)$ пути складывается из интеграла внешней части пути и интеграла внешней петли,

$$J_r = J_r^{(a)} + J_r^{(i)} = h(n - k).$$

$J_r^{(a)}$ — незначительно меньше, чем радиальный интеграл $h(n^* - k)$ действия полного внешнего эллипса:

$$J_r^{(a)} = h(n^* - k + \epsilon_1)$$

и $J_r^{(i)}$ мало отличается от радиального интеграла действия $h(n^{(i)} - k)$, самого большого пути, полностью находящегося внутри атома:

$$J_r^{(i)} = h(n^{(i)} - k - \epsilon_2).$$

¹ N. Bohr, Vorträge in Göttingen Juni 1922 (не напечатано).

При этом $n^{(i)}$ не должно быть целым числом; оно представляет деленную на h сумму переменных действия каждой наибольшей механически (не квантотеоретически) возможной траектории. Получается:

$$(4) \quad \delta = n^* - n = - (n^{(i)} - k - \epsilon_1 + \epsilon_2)$$

и результат можно сформулировать следующим образом: *Ридберговская поправка при проникающих траекториях мало отличается от деленного на h радиального интеграла действия самого большого пути*, проходящего целиком в остове. Вопрос о том, с какой точностью все оптические (и рентгеновские) термы можно представить посредством соответствующего построения центрального поля, исследовал Е. Фус¹; он пришел к положительным результатам, используя дуговой спектр Na и аналогичные искровые спектры Mg⁺ и Al⁺⁺.

§ 29. Рентгеновские спектры

Оптические спиральные спектры элементов являются главным средством, позволяющим изучать сложное строение атомов. В той степени, в которой мы сумели охватить их теоретическими истолкованиями, можно судить только о процессах, происходящих во внешней оболочке атомов, — между тем, как процессы внутреннего характера остаются еще далеко не выясненными. Очень важным средством исследования внутриатомных процессов является изучение рентгеновских спектров. И здесь находит свое приближенное применение наша теория движения электрона в центральном поле. Наблюдения показали, что здесь также происходят квантовые скачки, при которых электрон (соответствующий оптическому электрону) внутри атома меняет свое место; при этом атом остается, приблизительно, центрально-симметричной фигурой. Прежде чем перейти к подробностям, приведем некоторые данные опыта о рентгеновских спектрах. Причина возникновения этих спектров была объяснена со времени открытия Лауе натуральных решеток кристаллов. Каждый рентгеновский спектр состоит из непрерывной полосы и ряда линий.

Непрерывный спектр имеет коротковолновый предел, число колебаний которого ν_{\max} связано с кинетической энергией возбужденных катодных лучей посредством

$$h\nu_{\max} = \frac{m}{2} v^2.$$

Это явление истолковывается, как один из видов обратного фотоэлектрического эффекта, предполагая одновременно, что попадающие катодные лучи задерживаются антикатодом и их

¹ E. F u e s, Zeitschr. f. Physik, Bd. 11, S. 364, Bd. 12, S. 1, 314, Bd 13, S. 211, 1923.

энергия по закону Эйнштейна (§ 1) превращается в излучение; тогда наиболее высокая появляющаяся частота соответствует потере кинетической энергии попадающих электронов.

Линейные спектры характерны для излучающей материи и вследствие этого носят название „собственного излучения“. Займемся сейчас их анализом.

Важнейшими фактами, характеризующими их, является одинаковое расположение линий для каждого элемента и сдвиг линий по мере возрастания атомных номеров в сторону волн меньших длин. Эти линейные спектры состоят из многих линейных групп: коротковолновая группа (называемая K -излучением) появляется уже у легких элементов (напр. уже от Na). В тяжелых элементах она располагается все далее к коротковолновой части, а за ней выступает новая группа более длинных волн (L -излучение); за этой, в случае еще более тяжелых элементов, появляется новая группа с волнами еще большей длины (M -излучение). Если эти спектральные линии связаны по законам квантовой теории с движением электронов в атоме, то рентгеновские частоты можно выразить через энергии двух стационарных состояний электронной конфигурации:

$$h\tilde{\nu} = W^{(1)} - W^{(2)}.$$

Высокие значения $\tilde{\nu}$ (в 1000 раз приблизительно больше, чем в видимом спектре) говорят о том, что здесь речь идет об изменениях путей внутренних электронов, причем благодаря высокому ядерному заряду при соединении одного электрона совершается большая работа,

Тот факт, что рентгеновские линии располагаются простыми сериями, которые можно перенумеровать небольшим набором целых чисел, служит основанием предполагать, аналогично оптике, что речь идет главным образом о движении единственного „оптического электрона“.

Хотя мы и вынуждены предполагать, что этот электрон движется внутри атома, однако на том же основании, что и при видимых спектрах, мы заменим действие остальных внутренних электронов и ядра силовым центральным-симметричным полем. Будем при этом иметь ввиду, что не происходит никакого обмена энергиями между оптическим электроном и остатком атома; существование квантовых чисел оптического электрона говорит о том, что движение этого электрона периодическое; следовательно, после каждого цикла оно обладает вновь прежней энергией.

Однако между оптическими и рентгеновскими спектрами существует глубокая разница. В то время, как линии оптического спектра появляются при поглощении, — рентгеновские линии не наблюдались никогда, как абсорбционные линии. Коэффициент поглощения рентгеновских лучей не дает вообще никакого

линейного максимума; наоборот, он проходит вообще непрерывно и только в отдельных местах, так называемых *абсорбционных краях*, дает мгновенное увеличение в направлении растущих частот (рис. 15).

Объяснение этого явления было дано Косселем ¹. По его мнению, в спектрах поглощения речь идет об ионизации атома и совершающемся при этом выбрасывании внутренних электронов. Для этого процесса частотное условие дает

$$h \tilde{\nu} = -W + \frac{m}{2} v^2,$$

где v — скорость электрона после отрыва, а W — работа отрыва; следовательно, поглощаются все частоты, большие предельной частоты (края),

$$\tilde{\nu}_0 = \frac{-W}{h}.$$

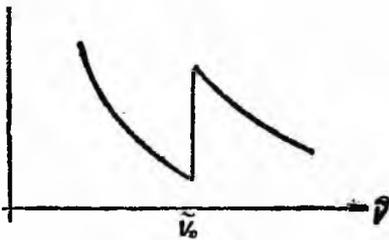


Рис. 15.

Предположение о различных связанных электронах приводит к наблюдаемому процессу поглощения.

По Косселю линии эмиссии появляются вследствие того, что на место выброшенного электрона упадет другой из высшего в квантовом отношении пути, причем уменьшится энергия газа. На вновь образовавшееся место может упасть электрон из еще высшего квантового пути до тех пор, пока не заполнится свободным электроном последний пробел.

Эмиссионные спектры рентгеновских лучей возникают, следовательно, во время восстановления устойчивого состояния атома после происшедшего нарушения, вследствие выброса одного внутреннего электрона.

Это Косселево объяснение явления можно сформулировать в следующем виде. *Для каждой системы квантовых чисел, соответствующих внутренним путям, существует максимальное число электронов.*

Последнее достигается в устойчивом состоянии. Обмен местами происходит лишь в том случае, когда из внутреннего пути удален электрон.

Электроны, принадлежащие к разным квантовым числам, относятся к одной „оболочке“.

Попробуем рассмотреть этот вопрос с квантовой точки зрения.

¹ W. Kossel, Verhandl. d. Dtsch. physikal. Ges., Bd. 16, S. 899, u. 953, 1919 u. Bd. 18, S. 339, 1916

В нашей модели, где рассматриваемый электрон движется в центральном поле, электронные пути получают вид розетки, определяющейся двумя квантовыми числами n и k .

В действительности, внутри атома должны находиться пути с разными значениями n .

Именно характер ридберговской поправки показывает, что почти во всех элементах p -пути являются проникающими. Для того, чтобы это было возможно, остов должен содержать минимум путей с $n=2$.

Внутренние пути с $n=1$ ($k=1$) находятся ближе всего от ядра, затем следуют пути с $n=2$ ($k=1, 2$); далее возможно идут пути с $n=3$ ($k=1, 2, 3$).

В элементах с высокими атомными номерами наиболее близкие к ядру пути, главным образом, находятся под притягивательным воздействием ядра; влияние остальных электронов сравнительно незначительно. В силу этого энергию пути, находящегося в глубине всех остальных, мы получаем приближенным способом в виде

$$W = - \frac{Rh Z^2}{n^2}$$

При удалении от центра энергия быстро уменьшается, что может быть результатом увеличения n или влияния остальных электронов, уменьшающих действие заряда ядра.

Нужно ожидать, что линия самой большей частоты будет соответствовать

$$(1) \quad \tilde{\nu} = R Z^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = \frac{3}{4} R Z^2.$$

Формула требует, чтобы $\sqrt{\tilde{\nu}}$ увеличивался линейно с увеличением заряда ядра. Мозейль¹, впервые систематически изучавший рентгеновские спектры, нашел, что для К-серии $\sqrt{\tilde{\nu}}$ является действительно *линейной функцией атомного номера*; при этом под атомным номером понимается порядковый номер атома в периодической системе, т. е. в ряде чередующихся атомных весов. Пробелы, получающиеся с точки зрения химии (например, однородный марганцу элемент 43) при этом все учтены, а также приняты во внимание перестановки [напр., 18 А (атомный вес 39,88) и 19 К 39,10].

Мы видим, что этим блестяще подтверждается давно предполагаемый и высказанный впервые ван-дер-Броком закон (ср. § 3, стр. 19): *атомный номер равен числу зарядов ядра*. В силу этого можно однозначно определить также и атомные номера элементов очень высоких атомных весов, представляющие целый ряд химически почти не отличающихся друг от друга элементов

¹ H. G. J. Moseley, Phil. Mag., Bd. 26, S. 1024, 1913, Bd. 27, S. 703, 1914.

(напр., редкие земли) и также точно объяснить существующие там пробелы. Для того, чтобы показать, с какой точностью справедливо соотношение (1), приведем для некоторых элементов значения $\sqrt{\frac{4\tilde{\nu}}{3R}}$.

Так, находим 10,1 для Na ($Z=11$), 36,3 для Rb ($Z=37$) и 76,5 для W ($Z=74$).

Пусть, следовательно, самые коротковолновые K -линии будут соответствовать переходу электрона от двухквантового пути на одноквантовый путь. Тогда постараемся объяснить, с помощью переходов из высококвантовых путей на одноквантовые, остальные K -линии. Действительно, K -линии приближаются к теоретически требуемой границе

$$\frac{RZ^2}{1^2}.$$

На том же месте лежит вышеупомянутый край поглощения. Закон линейного возрастания $\sqrt{\tilde{\nu}}$ сохраняется также и для L -линий. Попробуем объяснить эти линии переходами на двухквантовые пути ($n=2$), и для самой коротковолновой L -линии мы получим приближенную частоту

$$(2) \quad \tilde{\nu} = RZ^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = \frac{5}{36} RZ^2.$$

Но эта формула не так точна, как полученная нами для K -серии. Это вполне понятно, так как теперь мы далеко удалились от ядра.

Это обстоятельство по Зоммерфельду¹ мы отметим следующей записью:

$$(3) \quad \tilde{\nu} = R(Z-s)^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right).$$

Тогда экспериментальные значения совпадают со значением s , лежащим при среднем Z около 6 или 7. Здесь тоже граница серии совпадает с краем абсорбции. Наконец M -линиям соответствуют переходы на трехквантовый путь.

Переходя от системы рентгеновских линий к системе рентгеновских спектров, мы получим наглядное представление о стационарных траекториях электронов. Назовем k -термом последний терм K -линий; ему соответствуют квантовые (в нашей модели) числа $n=1$, $k=1$.

Чтобы объяснить разнообразие L -линий, для них необходимо допустить три конечных терма (L -термы при $n=2$ и $k=1$ или 2). Тройное число термов говорит о том, что квантовых чисел n и k

¹ A. Sommerfeld, Ann. d. Physik, Bd. 51, S. 125, 1916.

недостаточно для их обозначения; здесь мы имеем явление, подобное явлению множества оптических термов.

На основании нашей модели мы, конечно, дать эту теорию не можем¹.

Далее, исследование рентгеновских линий дает пять *M*-термов при $n=3$ ($k=1, 2, 3$) и семь *N*-термов при $n=4$; установлены также некоторые термы *O*.

Здесь приводится графическое изображение этих различных термов, заимствованное из работы Бора и Костера² (рис. 16).

Термы *K* и *L* ($n=1, n=2$) появляются уже при самых легких элементах; далее, *M*-терм ($n=3$) появляется при атомном номере 21, терм *N* ($n=4$) приблизительно при 39 и терм *O* ($n=5$) при 51. Что касается числа термов каждого главного квантового числа, то мы видим здесь упомянутое уже выше распадение на 3,5 и 7 термов; оно совершается неравномерно: сперва мы находим два *L*-три *M*- и четыре *N*-терма, которые, все, кроме первого, вновь распадаются на два терма.

Если не принимать во внимание это последнее распадение, появляющееся при высоких атомных номерах, то мы будем иметь столько термов, сколько может иметь значений побочное квантовое число. Правило, по которому комбинируются термы, точно соответствует правилу выбора k ($\Delta k = \pm 1$). Укажем еще на отклонения значений термов от линейного изменения корней. Они ясно указаны на нашем рисунке (рис. 16). Общую кривизну кривых (в особенности терма *K*) Зоммерфельд³ сводит к „релятивистской поправке“ (§ 33). Незначительные изгибы колена, например, при $Z=56$, и $Z=74$ связаны, по Бору и Костеру, с внутренним строением электронных групп, о чем мы еще будем говорить в дальнейшем (§ 32).

§ 30. Строение атома и химические свойства

Конечной целью теории атомного строения должно явиться построение всей периодической системы элементов на основании атомных моделей. Такие опыты были проделаны Бором уже в его первых работах, где он использует „кольцевую модель“, из которой следовало, что отдельные электроны располагались по углам нормального многоугольника („колец“). Вычислению такой кольцевой системы были посвящены многие работы Бора⁴ Зоммерфельда⁵ Дебая⁶, Кроо⁷, Смекал⁸ и др.

¹ Дать удовлетворительное объяснение с помощью модели вообще до сих пор не удается.

² N. Bohr u D. Coster, Zeitschr. f. Physik. Bd. 12, S. 342, 1923.

³ A. Sommerfeld, Ann. d. Physik, Bd. 51, S. 125, 1916.

⁴ N. Bohr, Phil. Mag, Bd. 26, S. 476, 1913.

⁵ A. Sommerfeld, Physik. Zeitschr, Bd. 19, S. 297, 1918.

⁶ P. Debye, там-же, Bd. 18, S. 276, 1917.

⁷ J. Kroo, там-же, Bd. 19, S. 307, 1918.

⁸ A. Smekal, Zeitschr. f. Physik, Bd. 5, S. 91, 1921.

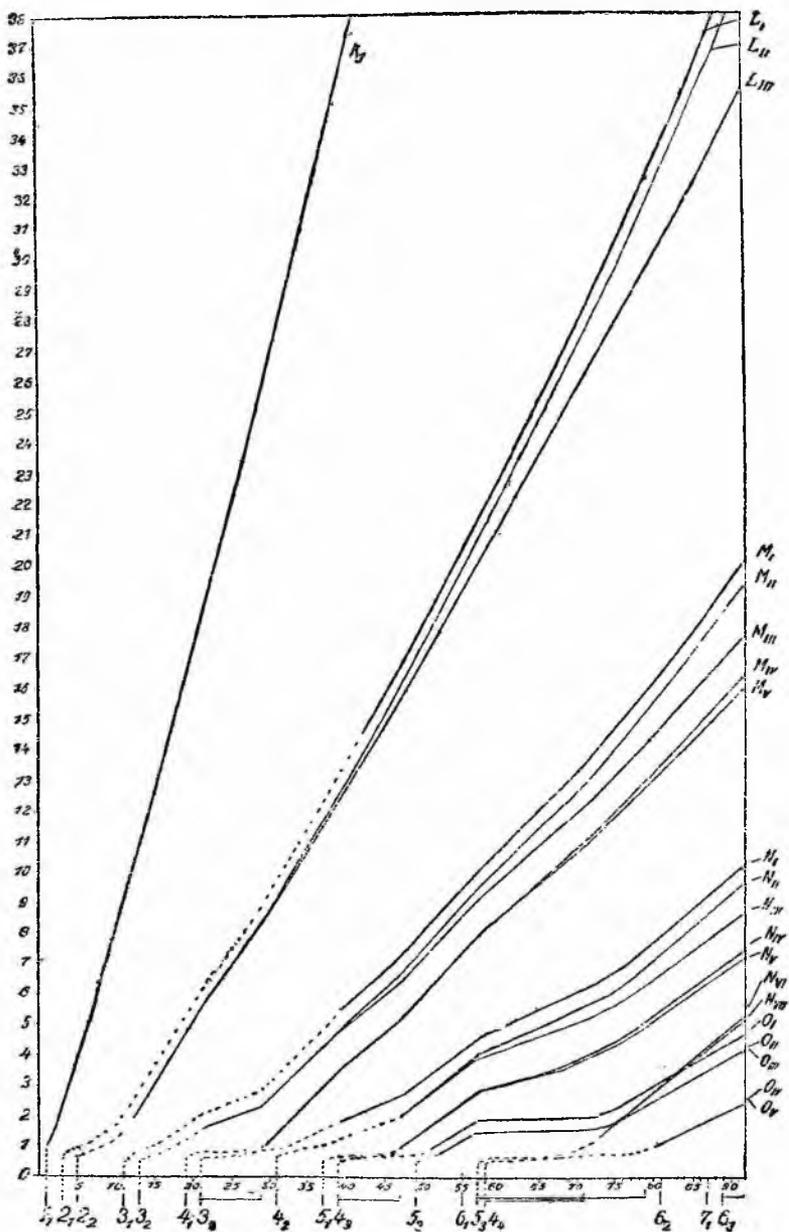


Рис. 16.

В особенности это касается исследования рентгеновских спектров; однако, результаты оказались неудовлетворительными. Осталось, в сущности, лишь одно важное замечание Зоммерфельда о том, что такой электронный полигон не просто вращается вокруг ядра, но для него не исключено такое движение, при котором электроны движутся по конгруэнтным Кеплер-эллипсам (эллипсная связь).

Зоммерфельд исследовал также взаимное возмущение таких колец как в случае их компланарности, так и в случае их расположения в разных плоскостях. Эти модели точно так же, как и действительные атомы, хотя и обладают „заполнением пространства“, но не обнаруживают той относительной симметрии атомов, которая проявляет себя и химически (углерод-тетраедр) и кристаллографически. Вследствие этого Ланде¹ попытался дать модели с пространственно симметричными элементами, имеющими то общее с эллипсной совокупностью, что электроны пробегают конгруэнтные пути, находясь в точных фазовых взаимоотношениях (напр., одновременное прохождение перигелия). Но эти модели при квантовых исследованиях всегда отказывались служить. Бор понял, что дать картину строения атома путем конструирования модели и чисто теоретического ее исследования является трудной задачей; поэтому он делает попытку набросать здание атома, используя частично теоретические, частично экспериментальные изыскания, а также данные химии, и физики. Результаты химии, которые могут быть использованы в этом отношении, систематизированы и наглядно изложены в работе Косселя².

Он исходит из того, что периоды системы элементов начинаются с благородного газа, атомы которого обладают тем свойством, что они не вступают никогда в соединения и необычайно трудно поддаются ионизации. В силу этого атомы благородных газов представляют особенно симметричные и стабильные конфигурации, которые ввиду высокой симметрии окружены лишь незначительными силовыми полями и, благодаря высокой стабильности, не отдают легко и не присоединяют электронов. Атомы галоидов (F, Cl, Br, J) стоят впереди благородных газов. Они выступают часто, как одновалентные отрицательные ионы; по Косселю это объясняется тем, что в присущей им системе электронов недостает одного дополняющего симметрию электрона для того, чтобы получилась стабильная конфигурация благородных газов; вследствие этого они стремятся присоединить этот недостающий электрон, что сопровождается потерей энергии.

Наоборот, идущие за благородными газами атомы щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, G) всегда выступают одновалентными

¹ A. Landè, Verhändl. d. Dtsch. physikal. Ges., Bd 21, S. 2, 644, 653, 1919. Zeitschr. f. Physik, Bd. 2. S. 83, 380, 1920.

² W. Kossel, Ann. d. Physik, Bd. 49, S. 229, 1920.

положительными ионами; следовательно, они легко отдают электрон; поэтому нужно полагать, что в этой группе существует на периферии корпуса легко отделимый электрон, вращающийся подобно электронам благородных газов.

Идя тем же путем, можно объяснить положительную или отрицательную электронную валентность всех остальных атомов. Первая объясняется существованием легко определяемых электронов, после удаления которых остается остов характера благородных газов; последняя отрицательная валентность объясняется стремлением дополнить „несовершенную“ электронную конфигурацию до конфигурации благородных газов посредством присоединения электронов. Проследив по этому принципу всю *периодическую систему*, мы приходим к заключению о необходимости *оболочного строения атома* (см. § 29).

Первый период, состоящий из электронов H и He, образует наиболее внутреннюю оболочку; следовательно система двух электронов благородного газа не должна быть очень устойчивой конфигурацией. Второй период начинается с Li. Этот элемент имеет остов характера атома He, на периферии которого находится слабо связанный третий электрон. У следующего элемента Be появляется еще один внешний электрон и т. д. до тех пор, пока в десятом элементе Ne вторая оболочка не превратится в устойчивую конфигурацию благородных газов, состоящую из 8 электронов. Этим заканчивается вторая оболочка. Первый элемент третьего периода Na опять имеет внешний слабо связанный электрон, дающий начало третьей оболочке; она кончается благородным газом Ar и, так как он имеет атомный номер 18, то полная третья оболочка состоит вновь из 8 электронов.

Подобным образом система строится дальше, но периоды становятся теперь длиннее (сперва идет 18 электронов, затем 32). Появляющиеся в дальнейшем элементы Cu, Ag, Au аналогичны щелочным металлам; они, таким образом, характеризуются легко отделимым электроном и относительно устойчивым остовом. Благодаря таким соображениям, Коссель сумел физически обосновать большую часть неорганической химии; особенно большой успех имела эта теория в области так называемых комплексных соединений, т. е. таких соединений, при которых, вследствие взаимного складывания атомных комплексов, возникают молекулы, что вполне подтверждается простой теорией валентности.

Лангмюир и Левис¹ (независимо от Косселя) дали наглядное представление теории, изобразив устойчивую конфигурацию 8 электронов, наблюдаемую в Ne, Ar и ионах соседних элементов, в виде кубика (октет-теория), в котором размещены по углам эти находящиеся в равновесии 8 электронов. Таким образом, исследователи-американцы сводят вопрос к статической

¹ Loc. cit., S. 207.

модели, не укладывающейся в рамках нашей атомной механики, и поэтому нам придется ее отбросить вообще. Из физических соображений можно только высказать достаточно правдивое предположение о том, что электронная конфигурация идеального газа, состоящая из 8 электронов, должна иметь приблизительно полную симметрию кубика. Галоиды щелочных металлов (типа каменной соли NaCl) кристаллизуются в нормальной системе; однако, взвешивая результаты анализа рентгеновскими лучами, нужно полагать, что решетки состоят не из нейтральных атомов, а из ионов (напр, Na^+ и Cl^-). Это заключение следует из факта существования ультракрасных собственных колебаний решетки, обуславливающего места селективной абсорбции и отражения (остаточные лучи); затем Дебай и Шеррер¹ посредством качественных измерений рентгеновской диаграммы на LiF показали, что числа электронов составных частиц решетки относятся как 1:5, что соответствует ее строению из Li^+ с двумя электронами и F^- с 10 электронами.²

Кубический характер кристаллов позволяет судить о кубической симметрии составных частей ионов типа благородных газов. Дальнейшую опорную точку для кубической симметрии мы получаем, делая попытку свести отталкивания ионов решетки к электрическим силам, расположив ионы таким образом, чтобы это соответствовало экспериментальным данным сжатия.³ Таким образом, можно окончательно утверждать действительность кубической симметрии конфигурации типа благородных газов. К этому, из результатов химических исследований оказывается, что атом углерода обладает тетраэдрной симметрией. Симметричные свойства определенных электронных групп в боровской периодической системе играют очень важную роль; так, например, предполагается, что многие электронные пути одного и того же типа (равных квантовых чисел, равных форм траектории и энергий) могут встречаться всегда лишь в определенном количестве, меньшем или в лучшем случае равном числу траекторий, при которых конфигурация такой системы обладает наиболее симметричным характером (как тетраэдр, куб и т. д.). Теоретический вывод этого принципа симметрии с помощью механических и квантотеоретических законов пока еще невозможен.

Путь, приведший Бора к прогрессивной теории строения атома, в отношении последовательности порядковых номеров, был следующий. Он рассматривает присоединение атомным остатком наиболее слабо связанных электронов. Этот процесс совершается на стационарных путях, что подтверждается дуговым спектром элемента. Во время этого процесса атом распадается на остов

¹ P. Debye u. P. Scherrer, Physikal. Zeitschr., Bd. 19, S. 474, 1918.

² Авагигичные исследования MgO были произведены: W. Gerlach u. O. Pauli (Zeitschr. f. Physik. Bd. 7, S. 116, 1921).

³ M. Born, Verhandl. d. Dtsch. physikal. Ges., Bd. 20, S. 230, 1918; E. Madenig, Physikal. Zeitschr., Bd. 19, S. 524, 1918.

и оптический электрон. Оставшийся остов имеет то же число электронов, которое было у атома до процесса, и на 1 заряд ядра больше. Теперь возникает вопрос, имеют ли электроны в остове то же самое расположение электронов, которое было у находящегося перед этим в нейтральном состоянии атома, или нет. Этот вопрос в большинстве случаев решается наблюдениями над искровыми спектрами. Следующий вопрос заключается в том, на каком из последних путей движется присоединенный электрон; ведет ли он себя подобно имеющимся в остове самым крайним электронам или он движется по пути, который еще там не наблюдался. В первом случае он продолжает заполнять уже имевшуюся оболочку; во втором же случае он начинает образовывать новую. Для решения этих вопросов необходимо знать квантовые числа путей в атоме. Эту мысль Бор называет принципом построения атома.

§ 31. Истинные квантовые числа оптических термов

Первой нашей задачей в этом параграфе является установление чисел занятых отдельных электронных путей и установления соответствующих им значений n и k . Для решения нашей задачи возможны два пути: исследование оптических и рентгеновских спектров.

При рассмотрении схем спектральных термов всех элементов бросается в глаза большая однотипность спектров однородных элементов. Спектры щелочных имеют одинаковые характерные черты; не отличаются друг от друга и спектры щелочно-земельных. Этот факт мы объясняем одинаковым числом внешних электронов (ср. Коссель, § 30). Обратимся теперь к термам. Запишем их в форме

$$W = -\frac{R_h}{n^{*2}},$$

вследствие чего спектр какого-либо элемента можно вполне охарактеризовать системой n^* -значений. Чтобы иметь представление о том, как зависит спектр от атомного номера, здесь для уже систематизированных спектров приводится нами таблица эффективных квантовых чисел n^* наиболее глубоких термов каждой серии; затем приводятся абсолютные значения ридберговской поправки в пределе больших n^1

¹ Числа приводятся по Пашену-Готце.

В дублетах или триплетях дается среднее значение n^* ; при щелочно-земельных в первой строчке стоят значения системы простых термов, во второй строчке находятся значения системы двойных термов; первая строчка при He относится к системе простых термов и вторая — к двойным термам. Там, где известные термы не допускают экстраполяции для $n = \infty$, поправка Ридберга в последнем ряде берется в скобки.

	n^* первых				Поправка Ридберга для			
	s-	p-	d-	f-	большого n			
	терма				s-	p-	d-	f-
					терма			
1 H	1,00	2,00	3,00	4,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2 He	{0,74 1,69	2,01 1,94	3,00 2,99	4,00 4,00	-0,14 -0,30	+0,01 -0,07	0,00 0,00	0,00 0,00
3 Li	1,59	1,96	3,00	4,00	-0,40	-0,05	0,00	0,00
				
8 O	{1,82 1,74	2,27 2,17	2,98 2,97		14 13	70 78	02 04	
10 Ne ¹)	1,67	2,15	2,99		30	83	02	
11 Na	1,63	2,12	2,99	4,00	34	85	01	00
12 Mg	{1,33 2,31	2,03 1,66	2,68 2,83		52 63	04 12	56 17	
13 Al	2,19	1,51	2,63	3,97	76	28	93	06 05
19 K	1,77	2,23	2,85	3,99	17	70	25	01
20 Ca	{1,49 2,49	2,07 1,79	2,00 1,95	3,97 3,92	33 44	93 95	95 92	09 10
24 Cr	1,42	{1,88 2,03	2,99		45	(12) (97)	(01)	
25 Mn	2,31	1,63	2,89		60	(37)	08	
29 Cu	1,33	1,86	2,98	4,00	58	(09)	02	00
30 Zn	{1,20 2,34	1,94 1,60	2,87 2,90	3,98	62 72	09 20	20 08	
31 Ga	2,16	1,52	2,84		78	27	24	04
Rb	1,80	2,27	2,77	3,99	13	66	35	03
38 Sr	{1,54 2,55	2,13 1,87	2,06 1,99	4,14 3,91	(26) 37	(59) 85	75 80	10 12
47 Ag	1,34	1,90	2,98	3,99	52	(05)	01	01
48 Cd	{1,23 2,28	1,95 1,62	2,87 2,89	3,97	57 67	05 14	21 07	
49 In	2,21	1,55	2,82		73	19	29	0
55 Cs	1,87	2,35	2,55	3,98	05	57	45	04
56 Ba	{1,62 2,63	2,14 1,94	1,89 1,82	2,85 3,84	43 28	(73) 67	45 77	(92) 12
80 Hg	{1,14 2,24	1,91 1,59	2,92 2,93	3,97	63 71	00 10	08 05	
81 Tl	2,19	1,56	2,90	3,97	74	19	10	03 03

Из таблицы видно, что почти во всех элементах f -термы оказываются еще водородоподобными. Если не учитывать легких элементов, то самые меньшие здесь ридберговские поправки находятся при Cu и Ag, самые большие стоят при щелочно-

¹ Известно, что спектр неона имеет две системы термов, сходящихся к различным пределам. При вычислении n^* набл. терм отсчитывают от границы той системы, к которой он принадлежит. Приведенный терм p с оптической точки зрения наиболее известный. Из опытов электронных ударов (G. Hertz, Zeitschr. f. Physik, Bd. 18, S. 307, 1923) известен также и терм основного состояния. Наиболее вероятно, что этот терм есть терм p . Для него $n^*=0,79$.

земельных, затем увеличиваются соответственно атомному номеру. d -термы водородоподобны только в наиболее легких элементах (до Na); для щелочных ридберговская поправка еще сравнительно незначительна, но заметно растет с атомным номером; в щелочно-земельных она делается значительно больше.

Далее ридберговские поправки для Sr, Cu и Ag лежат вблизи нуля, (но не вблизи какого-либо другого целого числа). Наконец, термы p и s сильно отклоняются от значений таковых для водорода.

Таким образом получается впечатление наличия f -путей, проходящих вне остова, и проникающих путей d , существующих во многих элементах, и что пути p и s (кроме легких элементов) являются всегда проникающими путями.

Для подтверждения высказанной мысли рассмотрим радиус остова. Величины остовов щелочно-земельных или (что то же самое) величины щелочно-земельных ионов находятся на основании результатов наблюдений над искровым спектром. Эти ионы имеют только один внешний электрон; афелий пути этого электрона лежит в области, где силовое поле атома имеет приблизительно кулоновский характер; расстояние афелия зависит от энергии и, следовательно, от n^* подобно тому, как мы это имели в водороде

$$\frac{a}{a_H} (1 + \epsilon) = \frac{1}{Z} n^{*2} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{k^2}{n^{*2}}} \right).$$

В силу того, что первая траектория s есть траектория щелочно-земельных ионов, из искровых спектров щелочно-земельных получают значения n^* первого терма s , и вычисленное на основании этих данных афелиево расстояние мы рассматриваем, как радиус остова щелочных земель.

Идя таким путем, тоже можно сказать и об остовах (подобных щелочно-земельным) элементов Zn и Cd, так как необходимо предположить, что они должны обладать только одним внешним электроном.

Верхнюю границу значений радиусов ионов щелочных металлов и ионов Cu и Ag мы получаем, измеряя их расстояние в кристаллических решетках солей этих элементов. Например, расстояние в решетке каменной соли иона Na^+ и иона Cl^- величина большая, чем сумма радиусов ионов. Тем же путем вычисляют с точностью до аддитивной постоянной все радиусы. Постоянная определяется приближенным способом, а именно ионы K^+ и Cl^- , подобные атому A, уравнивают друг друга.

Вторую верхнюю границу для радиусов ионов щелочных металлов дают известные из кинетической теории газов, радиусы атомов, находящиеся впереди благородных газов; ионы щелочных элементов построены подобно благородным газам, но размеры их, благодаря высшему ядерному заряду, должны быть немного меньшими. Вычисленные таким способом радиусы ионов

мы приводим тут в таблице. Они вычислены здесь в единицах радиуса водорода a_H^*). Эта таблица, с одной стороны наглядно показывает, одновременно с ростом атомного номера, рост радиусов остова однородных элементов и, с другой стороны, тот факт, что радиусы остова щелочных земель сравнительно большие, а соответствующие радиусы Cu и Ag очень малы.

	Верхняя граница радиуса		Радиус вычисленный из n^*
	из кинетической теории газов	по расстояниям решеток	
3 Li+	1,8	1,7	—
11 Na+	2,2	2,4	—
12 Mg+	—	—	3,3
19 K+	2,6	2,9	—
20 Ca+	—	—	4,3
29 Cu+	—	1,2—1,4	—
30 Zn+	—	—	2,5
37 Rb+	3,0	3,2	—
38 Sr+	—	—	4,7
47 Ag+	—	1,9—2,2 ¹⁾	—
48 Cd+	—	—	2,6
55 Cs+	3,3	3,7	—
56 Ba+	—	—	5,2

Какой-нибудь путь f в строго кулоновском поле имеет перигелиево расстояние, большее по величине, чем $8 \cdot a_H$ (ср. § 24). Благодаря отклонению от кулоновского поля вблизи остова этот путь как-бы прижат к нему, но мы не будем учитывать этого факта³, так как для нашей цели (установление истинных квантовых чисел) достаточно только качественных рассуждений.

Мы видим, что нахождение f -пути более всего вероятно вблизи тяжелых остовов щелочно-земельных элементов; нам вполне ясна причина больших ридберговских поправок для Ba и до некоторой степени для Sr и Ca; вообще говоря, мы замечаем полное соответствие между радиусами остовов и ридбер-

¹ Значения, полученные для различных солей Ag, отличаются друг от друга очень сильно.

² Существуют еще методы определения радиусов остовов щелочных металлов, но мы здесь их не станем приводить.

Результаты относятся к верхней границе, Ср. работу K. F. Herzfeld, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik, Bd. 19, S. 259, 1922.

³ Вычисления произведены F. Hund'ом, Zeitschr. f. Physik, Bd. 22, S. 465, 1294. Он исходил из полученных k и получил более точные значения размеров остовов, что подтверждает мысль о дробных величинах импульсных моментов внешних электронов.

говскими поправками. Эта связь позволяет нам судить о величине радиусов ионов для других элементов, для которых ридберговские поправки известны; так, мы предполагаем, что в Al он немного меньше, чем у Mg, и что в Hg и Tl он такого же порядка, как и в Zn и Cd. В атоме водорода d -пути имеют перигелиево расстояние, большее $4,5 a_n$ (круговой путь $n=3$ имеет $9 a_n$) и только в кулоновском поле вне остова оно меньше. Исчерпывающе малые ридберговские поправки для Cu и Ag объясняются тем, что d -пути проходят далеко за пределами остова. Малые значения для щелочных и для Zn, Cd, Hg говорят о том, что здесь d -траектории являются внешними траекториями, в случае Rb и Cs они проходят вновь близко к остову. Для тяжелых щелочно-земельных Ca, Sr, Ba нужно предположить наличие проникания. При этом бросается в глаза, что несмотря на увеличение радиуса остова от Ca до Ba, увеличиваются значения n^* (для больших n).

Это приводит к мысли о том, что ридберговские поправки в нашей таблице изменяются на целые числа: —0,95 или 0,92 для Ca, —1,75 или —1,80 для Sr и —2,45 или 2,77 для Ba.

Тогда наиболее глубокому терму d соответствует для Ca еще один 3_s -путь, для Sr 4_s -путь, для Ba 5_s -путь.

Необходимо отметить еще случаи, где ридберговские поправки f - и d -путей не изменяются, так сказать, параллельно. Так наблюдается, что для Zn значение f -поправки больше, а значение d -поправки меньше, чем для K; Cd и Hg имеют значительно меньшую поправку d -, чем Rb и Cs, в то время как f -поправка приблизительно такой же величины, как и для Rb и Cs. Это объясняется высокой симметрией ионов щелочных элементов; она обуславливает быстрое изменение потенциала на близких расстояниях (высокие степени r), что не замечается при менее симметричных остовах, напр., Zn, Cd и Hg, где такое изменение происходит более медленно.

В легких элементах p -пути проходят снаружи, что, вероятно, можно допустить также и для Cu и Ag. Это допущение несколько не влияет на их малые радиусы остовов и почти целые значения n^* . Зато, видимо, малые поправки для Mg (—0,04 и —0,12), Zn (—0,09 и —0,20), Cd (—0,05 и —0,14) а также Hg (—0,00 и —0,10) несомненно увеличиваются на целое число.

Принимая во внимание опять то, что в ряде щелочных металлов значения n^* увеличиваются с увеличением радиуса остова, мы должны предположить, что истинные n -значения следующие: 3 для Na, 4 для K, 5 для Rb, 6 для Cs и ридберговские поправки —0,85; —1,70; —2,66 и —3,57.

Для щелочных земель их значения должны быть немного больше, а именно: —1,04 или —1,12 для Mg; —1,93 или 1,95 для Ca; —2,59 или 2,85 для Sr; —3,73 или —3,67 для Ba.

Пути s очевидно начинаются уже во втором периоде. Для того, чтобы значения ридберговских поправок увеличивались

с увеличением радиуса атома, мы должны предположить, что $\delta = -1,34$ для Na ($-1,34$ по величине было бы меньше, чем поправка p); $-2,17$ для K; $-3,13$ для Rb и $-4,05$ для Cs.

Немного большие значения для щелочно-земельных металлов можно легко видеть непосредственно из таблицы. Для Al очень вероятно положить $-1,76$; для Sr до Ga значения лежат между -2 и -3 ; для Ag, Cd, Jn значения, находящиеся между -3 и -4 ; для Hg и Tl значения между -4 и -5 . В силу оценки (4) § 28 ридберговской поправки, для нее самым значительным является главное квантовое число самого большого пути s , проникающего в остов; то же, очевидно, можно сказать для Cu, Zn, Ga, равно как и для Rb; для Ag, Cd, Jn то же, что и для Cs.

Дополним теперь наше исследование новой приближенной оценкой значений δ для термов s , пользуясь при этом результатами исследования ван-Урк'а.

Итак, заменим электронное здание остова заряженными сферическими оболочками, радиус которых немного больше $\frac{1}{2}a_n$ (они должны иметь такую величину, так как в противном случае пути s не будут проникающими); представим себе затем, что внутри оболочки господствует влияние полного заряда ядра (равного порядковому номеру в периодической системе). Ввиду того, что рассматриваемые пути имеют тот же импульс вращения, что и наиболее глубоко проходящие в остове траектории, но не меньшее значение энергии, и в силу того, что поле остова имеет вновь кулоновский характер, — внутренние петли каждой из s -траекторий имеют тот же параметр, что и ближайшие к ядру траектории остова. Следовательно, они действительно находятся под влиянием неуменьшающегося заряда ядра.

Применяя уравнение (2) § 28, мы получаем все δ значения ($\delta_{выч}$), приведенные на нашей таблице.

	$\delta_{выч}$	$\delta_{нопр}$
3 Li	-0,06	-0,40
11 Na	-0,74	-1,35
19 K	-1,24	-2,18
29 Cu	—	-2,59
37 Rb	-2,08	-3,14
47 Ag	—	-3,54
55 Cs	-2,74	(-4,06)
87 —	-3,69	—

Затем приводятся значения δ ($\delta_{нопр}$), соответствующие этим нижним границам и экспериментально найденным термам.

Теперь мы можем действительные главные квантовые числа и действительные ридберговские поправки экспериментально установленных термов, кроме незначительных исключений, рассматривать, как вполне определенные величины.

В заключение приведем еще одну таблицу (ст. 193) отрицательных значений— δ действительных ридберговских поправок (для больших n) и квантовые числа первых термов каждой серии. Нормальное состояние отмечено жирным шрифтом. Оно

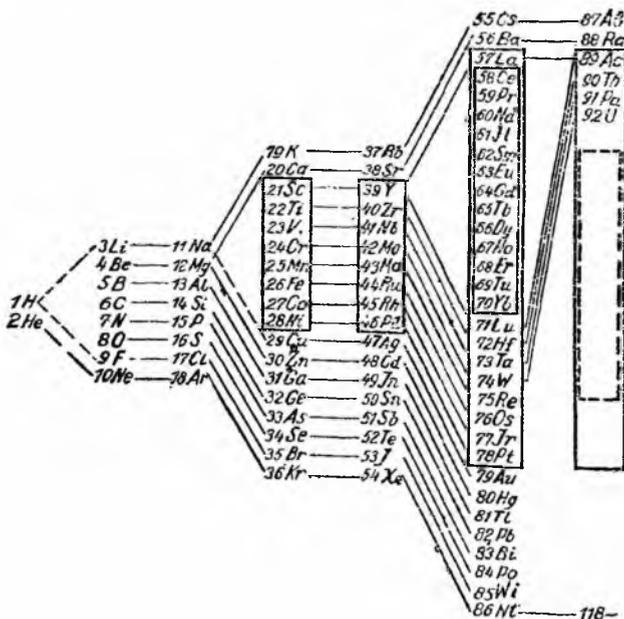


Рис. 17.

определяется тем, что выходящие от него линии при обыкновенной температуре появляются при поглощении.

§ 32. Периодическая система элементов

Теперь мы можем приступить к исследованию вопроса о наиболее совершенном устройстве периодической системы, пользуясь для этого всем накопившимся материалом как в области рентгеновских спектров (§ 29), химических соотношений (§ 30) так и в области оптических спектров, свойства которых ясно представлены на нашей таблице (стр. 195). Чтобы напомнить систематику элементов периодической системы, мы приведем здесь краткое изложение этого вопроса (рис. 17) по методу, которым часто пользовался сам Бор и который был применен впервые - Дж. Томсоном.

	Отрицательные поправки Ридберга ($-\delta$)				Квантовые числа первых термов каж- дой серии			
	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>				
1 H	0,00	0,00	0,00	0,00	1 ₁	2 ₂	3 ₃	4 ₄
2 He	{0,14 [0,30	{0,01 0,07	{0,00 0,00	{0,00 0,00	{1 ₁ 2 ₁	{2 2	{3 ₃ 3 ₃	{4 ₄ 4 ₄
3 Li	0,40	0,05	0,00	0,00	2 ₁	2 ₂	3 ₃	4 ₄
8 O	{1,14 [1,13	{0,70 0,78	{0,02 0,04	{0,00 0,00	{3 ₁ 3 ₁	{3 ₂ 3 ₂	{3 ₃ 3 ₃	{4 ₄ 4 ₄
10 Ne	1,30	0,83	0,02		3 ₁	3 ₂ ¹⁾	3 ₃	4 ₄
11 Na	1,34	0,85	0,01	0,00	3 ₁	3 ₂	3 ₃	4 ₄
12 Mg	{1,52 [1,63	{1,04 1,12	{0,56 0,17	{0,06 0,06	{3 ₁ 4 ₁	{3 ₂ 3 ₂	{3 ₃ 3 ₃	{4 ₄ 4 ₄
13 Al	1,76	1,28	0,93	0,05	4 ₁	3 ₂	3 ₃	4 ₄
19 K	2,17	1,70	0,25	0,01	4 ₁	4 ₂	3 ₃	4 ₄
20 Ca	{2,33 [2,44	{1,93 1,95	{0,95 0,92	{0,09 0,10	{4 ₁ 5 ₁	{4 ₂ 4 ₂	{3 ₃ 3 ₃	{4 ₄ 4 ₄
24 Cr	2,45		(0,01)		4 ₁		3 ₃	
25 Mn	2,60		0,08		5 ₁		3 ₃	
29 Cu	2,58	(0,09)	0,02	0,00	4 ₁	2 ₂	3 ₃	4 ₄
30 Zn	{2,62 [2,72		{0,20 0,08	{0,04 0,04	{4 ₁ 5 ₁		{3 ₃ 3 ₃	{4 ₄ 4 ₄
31 Ga	2,78		0,24		5 ₁		3 ₃	
37 Rb	3,13	2,66	0,35	0,03	5 ₁	5 ₂	3 ₃	4 ₄
38 Sr	{(3,26) [3,37	{(2,59) 2,85	{1,75 1,80	{0,10 0,12	{5 ₁ 6 ₁	{5 ₂ 5 ₂	{3 ₃ 4 ₃	{4 ₄ 4 ₄
47 Ag	3,52	(0,05)	0,01	0,01	5 ₁	2 ₂	3 ₃	4 ₄
48 Cd	{3,57 [3,67		{0,21 0,07	{0,03 0,03	{5 ₁ 6 ₁		{3 ₃ 3 ₃	{4 ₄ 4 ₄
49 In	3,73		0,29		6 ₁		3 ₃	
55 Cs	4,05	3,57	0,45	0,04	6 ₁	6 ₂	3 ₃	4 ₄
56 Ba	{4,43 [4,28	{(3,73) 3,67	{2,45 2,77	{(0,29) 0,12	{6 ₁ 7 ₁	{6 ₂ 6 ₂	{5 ₃ 5 ₃	{4 ₄ 4 ₄
80 Hg	{4,63 [4,71		{0,08 0,05	{0,03 0,03	{6 ₁ 6 ₁		{3 ₃ 3 ₃	{4 ₄ 4 ₄
81 Tl	4,74		0,10	0,03	7 ₁		3 ₃	4 ₄

¹ Из опытов с ударами электронов известно, что терм 2₂ соответствует нормальному состоянию.

Водород (1 H) в нормальном состоянии имеет один электрон, движущийся по пути с главным квантовым числом 1. Если траекторию рассматривать, как точный кеплеровский эллипс, то квантовое побочное число остается неопределенным.

Однако, в дальнейшем применение теории относительности нам покажет (§ 33), что и общий импульс вращения определяется посредством одного квантового условия, не изменяя при этом существенно энергии. Следовательно, основной путь электрона есть путь — 1. Что касается гелия (2 He), то остов его атома в возбужденном состоянии, по принципу построения Бора, совпадает с точностью до высшего ядерного заряда с водородным атомом, находящимся в нормальном состоянии.

Здесь наиболее энергетически богатый основной путь оптического электрона представляет собой путь — 1, вследствие чего гелий в нормальном состоянии имеет два (предполагается равнозначных) электронных 1_1 -пути. Исследование этой системы будет приведено немного ниже (§ 48). По Косселю такой системе из двух 1_1 -путей необходимо приписать особенную устойчивость, наблюдаемую во всех благородных газах; выражаясь терминологией теории рентгеновых спектров, мы будем называть эту систему *K-оболочкой*.

В нашей книге мы не можем останавливаться на причине существования двух систем термов, системы простых термов (парагелий), соответствующей основному состоянию, и системы дублетов (ортогелий). Мы не станем останавливаться также и на вопросе о том, почему эти системы не комбинируются друг с другом.

Конфигурация двух 1_1 -путей теперь возвращается, как остов возбужденного атома лития (3 Li). Из наблюдений над спектром видно, что здесь основу пути представляет собой уже не 1_1 -путь, а 2_1 -путь.

Принимая во внимание все это, мы приходим к заключению, что по (еще неизвестным) законам атомной механики не может быть вообще системы, состоящей из трех 1_1 -путей, находящихся под влиянием ядерного заряда 3. Спектры следующих двух элементов — берилия (4 Be) и бора (5 B) еще недостаточно изучены для того, чтобы можно было судить об электронных траекториях. Можно только благодаря двухвалентности берилия и трехвалентности бора сделать то допущение, что вновь присоединенные электроны связаны с путями главных квантовых чисел 2 и что число 1_1 -путей остается равным двум; следовательно, K-кольцо оканчивается He-конфигурацией. Далее, был изучен искровой спектр углерода¹; здесь наиболее глубоким термом оказывается терм 2_2 . Ввиду того, что атом бора устроен подобно атому одновалентных углеродов, необходимо допустить, что в боре, кроме K-оболочки, существует еще

¹ A. Fowler, Proc. of the Roy. Soc. of London (A) Bd. 105, S. 299, 1924.

два 2_1 -пути и один 2_2 -путь. Здесь мы имеем дело со случаем, встречавшимся нам в литии, а именно, что больше двух однозначных электронов не существует.

В углероде (6С) прибавляется еще один дальнейший электрон, связанный, вероятно, с 2_2 -траекторией. Такая система из двух 2_1 - и 2_2 -траекторий обладает (не совсем очевидно) тетраэдральной симметрией, которую из химических и физических соображений (алмазная решетка) обыкновенно приписывают атому С. Но ввиду того, что нам почти ничего не известно о сложных движениях, происходящих в атоме, нет надобности усматривать в этом какое-то противоречие. Другое решение этого вопроса можно, конечно, найти, предполагая, что в возбужденных состояниях остов атома С имеет такое же строение, как и одновалентный ион С, но что при переходе в основное состояние четыре электрона связывается на однозначных траекториях. Что касается следующих элементов (7N, 8O, 9F), то с точки зрения спектроскопии они изучены совершенно недостаточно. Химическая валентность говорит о том, что N, O, F, обладают химическим сродством по три, два, одному электронам.

В благородном газе неоне (10Ne) построение доходит до восьмой оболочки, вследствие чего мы можем предположить, что эти 8 электронов, появляющихся начиная от Li, связаны с траекториями главного квантового числа 2. Как они распределяются по 2_1 - и 2_2 -путям, мы установим ниже. В том, что восьмая оболочка закончена полностью (полностью занята), легко убедиться на хорошо известном спектре натрия (11Na). Основной путь оптического электрона представляет собой 3_1 -путь, а наиболее энергетически богатый путь p есть 3_2 -путь. Таким образом вне остова атома больше не встречается путей с $n=2$. На основании этого мы заключаем, что "туча" электронов, для которых $n=2$, оканчивается числом 8. Следуя обозначениям рентгеновской спектроскопии, такое построение мы будем называть *L-оболочкой*. Эта *L-оболочка* заполняет, следовательно, второй период системы элементов в то время, как *K-оболочка* заканчивается (выстраивается) в первом периоде.

Ввиду того, что для магния (12Mg) основной путь оптического электрона вновь является 3_1 -путь, мы можем допустить в согласии с двухвалентностью, что магний в нормальном состоянии, кроме *K*- и *L*-оболочек, имеет еще два равнозначных 3_1 -электрона.

У алюминия (13Al) 3_2 -путь выступает, как основной путь. Мы, следовательно, видим, что система трех 3_1 -путей не может быть самой внешней оболочкой. Соответственно для Li мы установили невозможность существования трех 1_1 -путей или трех 2_1 -путей. Относительно кремния (14Si) нужно сказать, что его спектр еще не достаточно изучен, зато нам известна его четырехвалентность, на основании чего можно заключить, что *L-кольцо* окружено четырьмя путями с $n=3$.

Относительно следующих элементов (15P, 16S, 17Cl) известны также только химические сродства по три, два, одному электронам. Последним элементом периода является благородный газ аргон (18A), в котором кончается оболочка из 8 электронов. Рассмотрим эту оболочку совместно с элементом калием (19K), имеющим одинаковый остов. Спектр калия говорит о том, что здесь основным путем оптического электрона является 4_1 -путь и наиболее энергетически богатый путь p является 4_2 -путем, таким образом слой 3_1 -и 3_2 -путей оканчивается восьмой оболочкой аргона. У калия путь 3_3 слабее связан, чем 4_1 -путь и 4_2 -путь; он, например, имеет большое экрентивное квантовое число (2,85 по сравнению с 2,23 для 4_2 -пути и 1,77 для 4_1 -пути). Таким образом законченная оболочка в аргоне содержит не все пути с главным квантовым числом 3, а только 3_1 -и 3_2 -пути.

В двухвалентном кальции (20Ca) появляется второй электрон, связанный на 4_1 -пути, что вполне подтверждается результатами химии и спектроскопии.

Последующие элементы имеют очень сложные запутанные спектры, для систематизации которых сделано пока еще очень мало.

Их термы отличаются большой множественностью, например, Mn и др, имеют восьмикратные термы. Далее, каждый из элементов имеет множество термных систем, так что, например, в одном элементе может быть несколько p -или d -термов одинаковой многочисленности, не относящихся к одной и той же серии. Основным состоянием является уже не s -или p -состояние, как это было до сих пор, а роль основных путей теперь играют траектории d и f . Также и в химическом отношении элементы от скандия до никеля образуют особую группу. По характеру своей валентности они продолжают не просто ряд K, Ca, Sc, но для них характерна сильная переменчивость в этом отношении, что соответствует их обыкновенным местам в периодической системе (Ti 4-, V 5-, Cr 6-, Mn 7-валентны).

Как-раз здесь для систематизации элементов можно воспользоваться известной кривой (рис. 18) атомного объема, как это делает в своей работе Лотар-Мейер (атомный вес, деленный на плотность в твердом состоянии). На этой кривой мы видим остро выдающиеся максимумы щелочных элементов, что объясняется (придерживаясь нашей точки зрения) присутствием одного внешнего электрона. Здесь бросается в глаза тот факт, что элементы от Ti до Ni все расположены вблизи третьего минимума кривой и обладают атомными объемами, несущественно отличающимися друг от друга. Во-вторых, эти элементы отличаются от предыдущих своим „магнитным поведением“ и окраской гетерополярных соединений, в которых данные элементы находятся в виде ионов. Так, например, по Ладенбургу¹

¹ R. Ladenburg, Zeitschr. f. Elektrochem, Bd. 26, S. 262, 1920. Из этой работы позаимствована изображенная здесь кривая — рис. 18.

эти соединения для группы элементов от Ti до Cu (последний только в двухвалентной форме)-парамагнитные и дают характерную окраску (срав. рис. 18), т. е. существуют скачки электронов, связанные с такой малой разностью в энергиях, что они поглощают видимый свет (рис. 18).

Ладенбург еще до Бора, систематизируя квантовые числа, объяснил это явление существованием в группе элементов

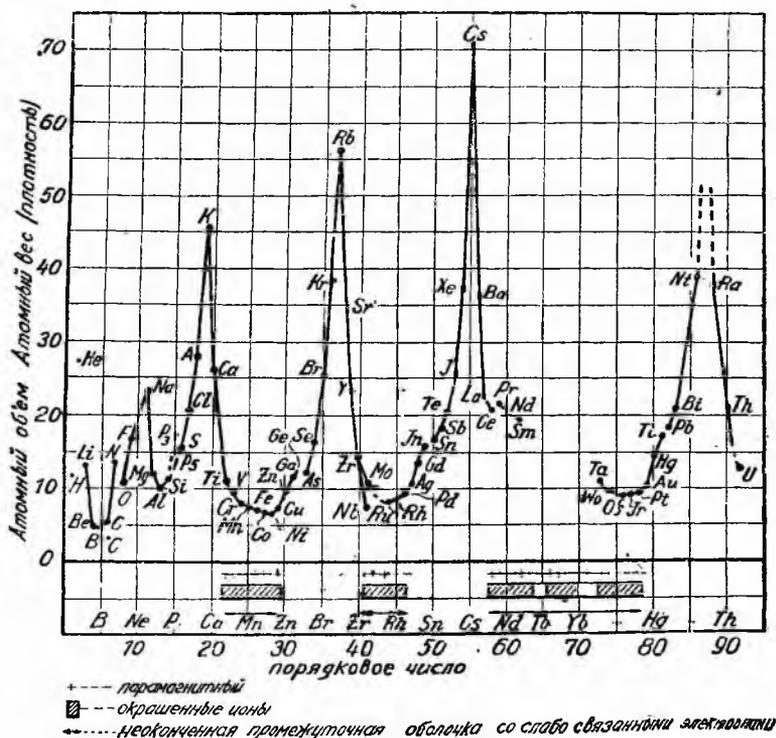


Рис. 18.

от Sc до Ni некоторой „промежуточной оболочки“. Присоединенные вновь электроны не должны находиться на периферии, а в середине, в то время как два внешних электрона Ca сохраняются неизменно. Бор уточнил это представление, допустив, что в группе Sc до Ni слой 3_1 -и 3_2 -путей заполняется окончательно 3_3 -путями. В какой степени может происходить такое пополнение внутренних групп, мы рассмотрим ниже.

То, что путь 3_3 — действительно может существовать внутри атомов последующих элементов, подтверждается появлением M-терма рентгеновских спектров для Cu (ср. рис. 16, стр. 182). Как видно из таблицы (стр. 193), для Cu, Zn, Ga, Rb, 3_3 -пути,

находящиеся в осто́ве, нисколько не мешают появлению возбужденных 3_3 -путей наружу.

Элементы медь (29 Cu) и цинк (30 Zn) своими спектрами похожи на щелочные и щелочно-земельные металлы. Для Cu мы допускаем один внешний, связанный на 4_1 -пути, электрон, для Zn два таких 4_1 -электрона. Подобно Al, оптический электрон галлия (31 Ga) появляется на 4_2 -пути. На восьмом месте за Ni стоит благородный газ криптон (36 Kr), так что группа Cu до Kr очень похожа на второй и третий периоды. Поэтому мы допускаем, что эти восемь четырехквантовых электронных путей (4_1 - и 4_2 -пути) образуют третью оболочку, оканчивающуюся в Ni. То, что N -оболочка ($n=4$) кончается у Kr, показывают спектры рубидия (37 Rb) и стронция (38 Sr); они, совместно с химическими данными об этих элементах, подтверждают, что в нормальном состоянии мы имеем на 5_1 -путях один или два внешних электрона. Следующие элементы иттрия (39 Y) до палладия (46 Pd) опять не просто продолжают (как группа Sc—Ni) ряд, а обнаруживают сильно меняющуюся валентность. Необходимо отметить, что в этих элементах впервые появляются до сих пор отсутствовавшие 4_3 -пути, и действительно для серебра (47 Ag) наблюдается соответствующий спектр Рентгена. Здесь опять наличие в осто́ве 4_3 -путей не препятствует тому, что в возбужденном состоянии электроны могут двигаться по 3_3 -пути вне пределов осто́ва (факт, наблюдаемый при Ag и Cd). Элементы, серебро (47 Ag), кадмий (48 Cd) и индий (49 In) по своим химическим свойствам и своим спектрам сильно напоминают элементы Cu, Zn, Ga. В их четырехквантовые оболочки (4_1 -, 4_2 -, 4_3 -пути) входят два 5_1 -пути и один 5_2 -путь.

В ксеноне (54 X) мы должны рассматривать группу 5_1 и 5_2 , как предварительно уже законченную.

Шестой период аналогично пятому начинается с цезия (55 Cs) и бария (56 Ba); основными путями оптического электрона здесь выступают 6_1 -пути. Лантан (57 La) и элементы, стоящие перед платиной (78 Pt), подобны группе от Y до Pd. Здесь необходимо допустить существование 5_3 -группы. И действительно, сейчас же за платиной появляется один 5_3 -рентгенов терм. К этой группе принадлежит еще группа элементов, обладающих однотипными химическими свойствами, так называемая группа редких земель. Для них образуются еще недостающие 4_4 -пути.

Рентгенов терм 4_4 появляется при Ta (73 Ta). Элементы от золота (79 Au) до нитона (86 Nt) опять соответствуют элементам группы от Ag до X и образуют 6_1 -и 6_2 -пути. Затем последний период дает систему путей 7_1 . Просматривая еще раз периодическую систему и временно оставляя в стороне особенности химических и спектроскопических свойств групп (приведенных на рис. 17), мы замечаем, что в первом периоде находится два 1_1 -электрона и в каждом последующем восемь

n_1 - и n_2 -электронов. Группа железных металлов (Sc—Ni) дает десять дальнейших электронов на трехквантовом пути, так что в целом мы получаем 18 трехквантовых путей. Группа палладия (Y—Pd) дает 10 и группа редких земель 14 дальнейших четырехквантовых путей, вследствие чего их число возрастает до 32. Для того, чтобы объяснить симметричность в размещении, Бор предположил, что 8 электронов $n=2$ распределяются поровну: на 2_1 -путь и 2_2 -путь, 18 электронов с $n=3$ распределяются по шесть на каждый из путей 3_1 -, 3_2 -, 3_3 -и, наконец, 32 электрона с $n=4$ распределяются по восемь на каждый из четырех четырехквантовых путей; однако нужно сказать, что экспериментальных подтверждений всему этому не существует.

Для более ясного понимания строения внутренних групп электронов (по Бору и Костеру) укажем еще на результаты работ по исследованию рентгеновых термов на рис. 16, где для экспериментальных значений Z кривая резко преломляется. Для полной картины мы здесь приводим таблицу чисел электронов.

Чтобы можно было вывести дедуктивным путем все здание периодической системы, необходимо установить теоретически, какое число электронов (максимум) может занимать определенную квантовую траекторию.

Относительно этого вопроса здесь можно привести лишь чисто эмпирическое правило, выведенное на основании непосредственного исследования систематики периодической таблицы. Так, наиболее вероятно то, что один внешний путь, т. е. путь, находящийся под влиянием незначительного ядерного заряда, не может присоединить к себе трех электронов (ср. Li, C⁺, Al, Ga, In). Получается такое впечатление, что 1_1 -путь, вообще не может удерживать более двух электронов, что все двухквантовые пути вместе имеют максимум 8, и трехквантовые, находящиеся под незначительным воздействием притяжения (в третьем периоде), также могут присоединить максимум 8 электронов; далее, внутри атома имеется 18 четырехквантовых путей, которые вначале также могут присоединять только до 8 электронов, а чем далее вовнутрь, число таких электронов возрастает и доходит до 32. Если принять эти максимальные числа электронов, могущих находиться на квантовых путях, просто, как данные числа, то картина последовательности в расположенности квантовых путей делается ясной. Необходимо постулировать: электрон, вновь присоединяющийся к данной конфигурации электронов, присоединяется к тому квантовому пути, где он имеет наиболее минимальную энергию (где он наиболее сильно связан). При этом необходимо отметить, что атом не может образоваться из предыдущего атома посредством присоединения одного электрона, а что он образовывается из своих собственных ионов. Последний обладает тем же числом электронов, что и предыдущий атом, зато ядерный заряд у него немного выше. То, что

этот ядерный заряд иногда может быть значительным, показывают следующие соображения.

Представим себе, что ион имеет некоторое число совершенно занятых квантовых путей, и мы задаемся вопросом, какие из еще незанятых являются наиболее связанными. Ответ на этот вопрос можно дать при двух предельных случаях. Если заряд ядра очень велик по сравнению с числом электронов, то силовое поле в ионе и вблизи его имеет приблизительно кулоновский характер, и пути в энергетическом смысле чередуются так, как мы имели при водороде, с той незначительной разницей, что p -, d -пути и т. д. немного отстают от соответствующего s -пути; таким образом: $1_1, 2_1, 2_2, 3_1, 3_2, 3_3, 4_1 \dots$

Представим себе, например, что атом урана образовался так, что, судя по месту его в таблице, ядро с зарядом 92 содержит 92 электрона; тогда он присоединяет сперва два 1_1 -, затем в целом восемь 2_1 - и 2_2 -электронов, далее восемнадцать 3_1 -, 3_2 -, 3_3 -электронов и т. д. Ввиду того, что с каждым разом число электронов делается сравнимым с зарядом ядра, последовательность делается неясной—стусшевается. Но диаграмма рентгеновых термов Бора - Костера (рис. 16) показывает, что энергии по крайней мере в готовом атоме, чередуются: $4_1, 4_2, 4_3, 4_4, 5_1 \dots$

Если число электронов меньше заряда ядра на 1, то остается только процесс расположения последнего электрона, образующего нейтральный атом; в случае же наличия грубой оценки эффективного квантового числа, мы имеем дело с проникающими путями. Для s -путей мы получаем

$$n^* = n - (n^{(i)} - 1 - \epsilon_1 + \epsilon_2).$$

В силу того, что афелии s -путей остова определяют его величину, то $n^{(i)}$ является действительным квантовым числом самых больших s -путей, проходящих через остов, следовательно, $n^{(i)} = n - 1$. Таким образом приближенно имеем

$$n^* = 2.$$

Для p -путей $n^{(i)}$ должно быть немного большим, чем квантовое число для p -пути, проходящего полностью в остове, так что мы получаем

$$2 < n^* < 3.$$

Эти значения вполне согласовываются со значениями, найденными опытным путем (первая таблица § 31)¹. d -пути вообще проникают так не глубоко, что уравнение (4) § 28 оказывается неприменимым; тогда 3_3 -путь является наименьшим d -путем и его n^* лежит немного ниже 3. Только в элементах Sr и Ba d -пути проникают глубже. Оценка дает

$$3 < n^* < 4$$

¹ В случае дробных k получаем $n^* = 1,5$ для s -термов, $n^* =$ от 1,5 до 2,5 для p -термов.

Эмпирическое значение лежит вблизи 2 и всегда выше, чем это имеет место для s -путей. Эта оценка несколько освещает вопрос, почему после завершения групп n_1 и n_2 один поверхностный электрон связывается на $(n+1)$ -пути, что, следовательно, после окончания групп 3_1 и 3_2 для А или K^+ ближайший электрон при К движется по 4_1 -пути, а не по 3_3 или то, что после окончания 4_1 - или 4_2 - групп для Кг или Rb^+ , Rb начинается 5 (но не 4_3 или 4_4)-группу.

В то время, как на атомной поверхности за 3_2 -путем следует 4_1 -путь, глубоко внутри атома за 3_2 -путем идет 3_3 -путь. Таким образом, если пройти от члена до члена ряд калиеобразных ионов К, Ca^+ , Sc^{++} , Ti^{+++} , $V^{(4)} \dots U^{(73)}$, то всегда можно попасть на такое место, где самый внешний электрон находится на 3_3 -пути. В действительности, в спектре К 3_3 -путь ($n^*=2,85$) связан еще слабее, чем 4_1 -путь ($n^*=1,77$); при Ca^+ разница уже значительно меньше ($n^*=2,31$; $2,14$); в Sc^{++} , n^* терма s должно быть еще больше, чем для Ca^+ (соответственно общему характеру свойств проникающих путей), так что d -путь может оказаться сильнее связанным, чем s_1 -путь. Вследствие этого можно предположить, что в строении атома Sc в аргоноподобном расположении Sc^{+++} входит один 3_3 -путь затем еще два 4_1 -пути; в случае Ti, в аргоноподобную конфигурацию Ti^{++++} входят два 3_3 -пути и два 4_1 -пути.

Необходимо отметить, что спектры железной группы говорят о том, что эти представления очень схематичны и грубо отражают факты. Хотя некоторые атомы этой группы (Сг и Мп) обладают в нормальном состоянии² s -путем, но в других членах мы встречаемся с d - и даже f -путями³.

Таким образом, в этой группе связывающие энергии различных путей не очень отличаются друг от друга. Но в каждом частном случае опыт говорит нам, что нельзя представлять всегда строение электронной группы так, что последний присоединившийся электрон остается в начавшейся в последний раз группе. Наоборот, может быть так, что, начиная от какого-либо определенного атомного номера, остов окажется построенным иначе, чем предыдущий атом, а именно уже будет содержать один электрон вновь начатого типа путей. Чтобы получить полную картину о числе электронов, заполняющих в отдельности каждый из квантовых путей, мы приводим здесь двухразмерную схему, содержащую все элементы со всеми их ионами вплоть до голых ядер, развернутую с одной стороны по атомным номерам Z и с другой — по числу электронов z . Для более наглядного представления нашей мысли на рисунке 19 указывается (штриховка) только квантовый путь присоединившегося в конце электрона.

¹ N. Bohr, Zeitschr. f. Physik, Bd. 9, S. 1, 1922.

² W. Grotrian, Zeitschr. f. Physik, Bd. 18, S. 169, 1923.

³ H. Gieseler u. W. Grotrian, Zeitschr. f. Physik, Bd. 25, S. 342, 1924.

Области, в которых существование этого квантового пути сомнительно, заштрихованы двойным штрихом (рис. 19).

§ 33. Кеплеровское движение в свете теории относительности

В исследованиях строения периодической системы элементов мы имели дело с неотносительной механикой. Однако, при точном анализе путей в водороде *необходимо применять теорию относительности*.

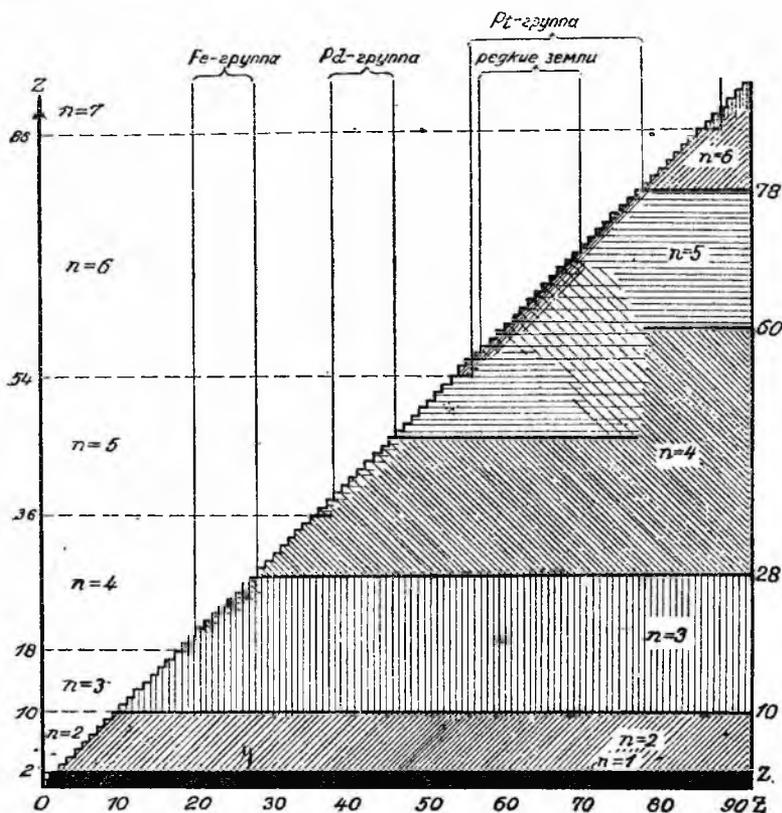


Рис. 19.

Так, например, простое вычисление показывает, что движение электрона по одноквантовому круговому пути водородного атома достигает такого значения, которым по сравнению со скоростью света C ни при каких условиях нельзя пренебречь. А именно, эта скорость равна

$$v_H = \frac{p}{m_H} = \frac{h}{2\pi m_H a_H};$$

подставляя для a_H его значение (8) § 23

$$a_H = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2},$$

мы получаем соотношение

$$(1) \quad \alpha = \frac{v_H}{c} = \frac{2\pi e^2}{hc} = 7,29 \cdot 10^{-8}.$$

Таким образом, при всех наблюдениях, имеющих такую степень точности измерения, обыкновенная механика делается несостоятельной и должна быть заменена относительной механикой. Поэтому исследуем в первую очередь по Зоммерфельду¹ движение электрона в кулоновском поле, возбуждающегося Z -кратно заряженным ядром, принимая, конечно, во внимание теорию относительности.

В силу § 5 функция Гамильтона и в этом случае тождественна с общей энергией. Так, мы имеем:

$$(2) \quad H = m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \right) - \frac{e^2 Z}{r} = W,$$

где $\frac{v}{c} = \beta$. По (10) § 5 компоненты импульса будут:

$$(3) \quad p_x = \frac{m_0 \dot{x}}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad p_y = \frac{m_0 \dot{y}}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad p_z = \frac{m_0 \dot{z}}{\sqrt{1-\beta^2}}.$$

Возводя в квадраты и складывая, имеем:

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = \frac{m_0^2 c^2 \beta^2}{1-\beta^2} = m_0^2 c^2 \left(\frac{1}{1-\beta^2} - 1 \right)$$

и

$$\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} = \sqrt{1 + \frac{1}{m_0^2 c^2} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}.$$

Следовательно, в силу (2)

$$(4) \quad H = m_0 c^2 \left[\sqrt{1 + \frac{1}{m_0^2 c^2} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} - 1 \right] - \frac{e^2 Z}{r} = W.$$

Вычисляя отсюда сумму квадратов импульсов, находим

$$(5) \quad \frac{1}{2m_0} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = W + \frac{e^2 Z}{r} + \frac{1}{2m_0 c^2} \left(W + \frac{e^2 Z}{r} \right)^2.$$

¹ A Sommerfeld, Ann. d. Physik, Bd. 51, S. 1, 1916.

Это уравнение кеплеровского движения отличается от уравнения для случая неотнотсительной механики только на дополнительный член

$$\frac{1}{2m_0c^2} \left(W + \frac{e^2Z}{r} \right)^2.$$

Ввиду того, что он зависит только от одного r , то здесь возможно разделение переменных в полярных координатах. Но здесь мы еще имеем к тому же простое вырождение. Вводя обозначения, соответствующие центральному движению § 21, мы можем написать:

$$J_1 = J_r + J_\varphi + J_\theta = nh$$

$$J_2 = J_\varphi + J_\theta = kh.$$

Интегралы действия J_φ и J_θ здесь такие же, как и прежде, в частности опять

$$J_\varphi + J_\theta = 2\pi p$$

2π -кратная импульса вращения.

J_r получает такую же форму (2) § 22, как и прежде

$$J_r = \oint \sqrt{-A + \frac{2B}{r} - \frac{C}{r^2}} dr,$$

где A , B и C имеют несколько другие значения:

$$A = 2m_0(-W) - \frac{W^2}{c^2} = m_0^2c^2 \left[1 - \left(1 + \frac{W}{m_0c^2} \right)^2 \right]$$

$$B = m_0e^2Z + \frac{We^2Z}{c^2} = m_0e^2Z \left(1 + \frac{W}{m_0c^2} \right)$$

$$C = p^2 - \frac{e^4Z^2}{c^2} = \frac{k^2h^2}{4\pi^2} \left(1 - \frac{\alpha^2Z^2}{k^2} \right).$$

Вычисление интеграла дает (ср. (5) приложение II)

$$J_r = (n-k)h = 2\pi \left(-\sqrt{C} + \frac{B}{\sqrt{A}} \right).$$

Следовательно

$$(n-k)h = -kh \sqrt{1 - \frac{\alpha^2Z^2}{k^2}} + \frac{2\pi e^2Z \left(1 + \frac{W}{m_0c^2} \right)}{c \sqrt{1 - \left(1 + \frac{W}{m_0c^2} \right)^2}}.$$

Решая уравнения относительно $1 + \frac{W}{m_0 c^2}$, находим:

$$(6) \quad 1 + \frac{W}{m_0 c^2} = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{(n - k + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2})^2}}}$$

откуда получаем строгое выражение энергии. Относительно пути нам известно, что он, как и вообще в случае периодического центрального движения, представляет розетку.

Мы будем рассматривать тот случай, когда α очень мало; поэтому можно в ряде α ограничиться первым членом. Так мы получим:

$$1 + \frac{W}{m_0 c^2} = 1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{2n^2} + \frac{\alpha^4 Z^4}{2n^4} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{k} \right).$$

Выразим с помощью (1) α и введем посредством (2) § 23 ридберговскую постоянную R (2) § 29; тогда будем иметь:

$$(7) \quad W = -\frac{RhZ^2}{n^2} \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4} \right) \right].$$

Прежде, чем делать анализ этого уравнения, выведем его еще раз с помощью теории вековых возмущений. Будем исходить при этом из функции Гамильтона в выражении (4). Второй член, находящийся под корнем, имеет величину порядка β^2 ; если развернуть по этой величине в ряд, то получим:

$$H = \frac{1}{2m_0} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \frac{1}{8m_0^3 c^2} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)^2 + \dots - \frac{e^2 Z}{r} = W.$$

Полагая

$$H_0 = \frac{1}{2m_0} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \frac{e^2 Z}{r} = W_0$$

$$H_1 = -\frac{1}{8m_0^3 c^2} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)^2 = W_1,$$

мы видим, что H_0 является гамильтоновской функцией неотносительного кеплеровского движения, которое мы рассматриваем, как невозбужденное движение, и H_1 выступает как функция возмущения. Для того, чтобы получить влияние этого возмущения на кеплеровское движение, усредним H_1 по невозмущенному движению. Если в H_1 выразить сумму квадратов импульсов с помощью уравнения для W_0 , то мы найдем

$$\overline{H_1} = -\frac{1}{2m_0 c^2} \left[W_0^2 + 2e^2 Z W_0 \cdot \frac{1}{r} + e^4 Z^2 \frac{1}{r^2} \right] = W_1.$$

Этот дополнительный член энергии соответствует дополнительному члену (5), но здесь в нашем приближении W заменено через W_0 . Для средних значений $\frac{1}{r}$ и $\frac{1}{r^2}$ в кеплеровском движении мы получили раньше (19) и (20) § 22:

$$\overline{\frac{1}{r}} = \frac{1}{a}, \quad \overline{\frac{1}{r^2}} = \frac{1}{ab},$$

так что

$$W_1 = -\frac{1}{2m_0c^2} \left[W_0^2 + \frac{2e^2Z}{a} W_0 + \frac{e^4Z^2}{a^2} \cdot \frac{a}{b} \right].$$

Принимая во внимание, что

$$-\frac{e^2Z}{2a} = W_0, \quad \frac{a}{b} = \frac{n}{k},$$

получаем выражение дополнительной относительной энергии:

$$W_1 = -\frac{1}{2m_0c^2} W_0^2 \left(4 \frac{n}{k} - 3 \right)$$

или, если вновь ввести a и R

$$(8) \quad W_1 = -\frac{RhZ^2}{n^2} \cdot \frac{a^2Z^2}{n^2} \left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4} \right),$$

что вполне соответствует (7).

„Относительная поправка энергии“ (8) тем больше, чем меньше главное квантовое число; следовательно, она максимальна для 1_1 -пути. При равных n она тем больше, чем более эксцентрична траектория. Частота движения перигелия выразится

$$\nu_2 = \frac{\partial W}{\partial J_2} = \frac{1}{h} \frac{\partial W_1}{\partial k} = \frac{RZ^2}{n^3} \cdot \frac{a^2Z^2}{k^2} = \nu_1 \cdot \frac{a^2Z^2}{2k^2},$$

где ν_1 — частота движущегося по эллипсу электрона.

Термы спектра (8) (H , He^+ , Li^{++}) образуют не просто систематизированный ряд, что имеет место в случае неотносительных вычислений, а представляет двойку систематизированную последовательность. Ввиду того, что влияние k на величину термина мало по сравнению с влиянием n , то изменение, обусловленное релятивным вычислением, можно понимать, как некоторое расщепление нерелятивных термов.

Термная схема (при очень большом увеличении релятивного расщепления) имеет следующий вид (рис. 20 на 207 стр.).

Если удалить внешние возмущения, то по принципу соответственности (§ 17) комбинируются из этих термов только те, для которых второстепенные квантовые числа k отличаются на ± 1 .

Серия линий, для которых предельный терм равен $n=1$ (для H серия Лимана), состоит из простых линий; серия линий, для которых предельный терм равен $n=2$ (для H серия Бальмера) состоит из триплета. Линии остальных серий носят еще более запутанный сложный характер. В качестве степени относительного расщепления принято по Зоммерфельду считать расщепление предельного термина ($n=2$) бальмеровской серии водорода. По теории оно составляет

$$\Delta\nu_H = \frac{R\alpha^2}{16} = 0,365 \text{ см}^{-1}.$$

Расщепление соответственного термина для любого Z равно

$$Z^4 \Delta\nu_H$$



Рис. 20.

Следовательно, например, для $\text{He}^+ - 16 \cdot \Delta\nu_H$. Величина $\Delta\nu_H$, главным образом, есть величина расщепления всех членов бальмеровской серии водорода, так как расщепление пробегающего все значения термина ($n=3, 4, \dots$) очень мало. Что касается подтверждения этой теории опытом, то были действительно получены из измерений над водородом и гелием компоненты, ожидаемые теоретически. Но относительно величины расщепления результаты опыта расходятся. Так, результат относительно расщепления H_α, H_β, \dots , которое по теории должно быть равно $\Delta\nu_H = 0,365 \text{ см}^{-1}$, колеблется между 0,29 и 0,39¹.

Для He^+ расщепление можно наблюдать в сериях

$$4R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \text{и} \quad 4R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

Пашен производил измерение, пользуясь постоянными переменными токами, причем в последнем случае появилось гораздо больше линий вследствие того, что при высоком и быстро меняющемся напряжении поля виззируют возмущения, благодаря которым теряет свою силу выборное правило, вытекавшее из прин-

¹ Сравн. доклад E. L a u в Physik. Zeitschr. Bd.25, S, 60, 1924. E. L a u принимает за наиболее вероятное значение 0,29—0,30. Однако новые измерения J. C. Mc. L e n n a n и G. M. S h r i m (Proc. of the Royal Society London. Bd. 105. S. 259, 1924) привели к значениям 0,33—0,37. В пользу теории говорят также и измерения Гансена.

ципа соответственности. Как число компонентов, так и отношения расщеплений согласовываются вполне с теорией¹. Зоммерфельд² для объяснения многочисленности рентгеновых термов и отклонений от закона Мозеля (1), (2) и (3) § 29 использовал относительную поправку. Численное совпадение на протяжении всего периода поразительно хорошее, но основы теории еще не совсем разработаны, как этого требовала бы наша книга.

§ 34. Эффект Зеемана

В предыдущих параграфах мы рассматривали атомы, как изолированные системы; теперь перейдем к исследованию воздействия внешнего постоянного влияния, а именно начнем с действия внешнего постоянного магнитного поля, т. е. эффекта Зеемана.

Будем исходить из самой общей модели атома, представляющей покоящееся ядро с движущимися вокруг него электронами. Пусть, энергия не возбужденной системы (без магнитного поля) будет заданной функцией определенных переменных действия J_1, J_2, \dots

$$W_0(J_1, J_2, \dots).$$

Если теперь наложить магнитное поле, то потенциальная энергия системы остается инвариантной относительно вращения вокруг направления поля. Следовательно, в силу доказанного в § 6 и § 17 азимут φ какой-либо точки системы является циклической переменной, и соответственный сопряженный импульс p_φ представляет импульс вращения системы вокруг направления поля. Функция действия

$$S = \pm \frac{1}{2\pi} \varphi \cdot J_\varphi + S^{(1)}(q_1, q_2, \dots, J_1, J_2, \dots, J_\varphi)$$

определяет угловые переменные $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_\varphi$; ω_φ представляет средний азимут относительно направления поля.

При отсутствии магнитного поля, J_φ не входит в функцию Гамильтона, движение — вырожденное и ω_φ — постоянная. Исследуя влияние магнитного поля на энергию, мы встречаемся с упомянутым в § 4 случаем, что силы, действующие на точки системы, зависят от скоростей. В магнитном поле \mathfrak{H} (предварительно произвольно зависящего от x, y, z) сила, действующая

¹ В упомянутом докладе Лау получается так, что измерения Пашена и для Не также приводят к меньшим значениям, чем это требуется по теории. Это объясняется тем, что Лау ссылается только на измерения Пашена с постоянными токами, в то время как Пашен исследовал также и явления с переменными токами.

² A. Sommerfeld, Ann. d. Physik, Bd. 51, S. 125, 1916. A. Landé (Zeitschr. f. Physik, Bd. 25, S. 46, 1924) показал, что дублеты получаются даже и не в водородообразных термах, если пользоваться релятивистскими формулами.

Этот интересный результат покамест остается не объясненным.

на электрон с зарядом $-e$, так называемая Лоренцова сила ¹, равна

$$(1) \quad \mathfrak{R} = -\frac{e}{c} [v \mathfrak{H}].$$

Пользуясь § 4, мы можем теперь определить некоторую функцию так, чтобы имело место равенство:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial M}{\partial \dot{x}} - \frac{\partial M}{\partial x} = \mathfrak{R}_x.$$

Ему удовлетворяет функция

$$M = \frac{e}{c} \mathfrak{A} v = \frac{e}{c} (\mathfrak{A}_x \dot{x} + \mathfrak{A}_y \dot{y} + \mathfrak{A}_z \dot{z}).$$

Здесь \mathfrak{A} — вектор-потенциал магнитного поля, определяющийся как:

$$\mathfrak{H} = \text{rot } \mathfrak{A}.$$

Итак можно написать:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\partial M}{\partial \dot{x}} - \frac{\partial M}{\partial x} &= \frac{d}{dt} \left(\frac{e}{c} \mathfrak{A}_x \right) - \frac{e}{c} \left(\frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial x} \dot{x} + \frac{\partial \mathfrak{A}_y}{\partial y} \dot{y} + \frac{\partial \mathfrak{A}_z}{\partial z} \dot{z} \right) = \\ &= -\frac{e}{c} \left[\dot{y} \left(\frac{\partial \mathfrak{A}_y}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial y} \right) - \dot{z} \left(\frac{\partial \mathfrak{A}_z}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial z} \right) \right] = -\frac{e}{c} [v \mathfrak{H}]_x = \mathfrak{R}_x. \end{aligned}$$

В силу § 4 (8) функция Лагранжа будет

$$(2) \quad L = T - U - \frac{e}{c} \sum (\mathfrak{A}_x \dot{x} + \mathfrak{A}_y \dot{y} + \mathfrak{A}_z \dot{z}),$$

причем сумма распространяется на все электроны. Далее вычисляем импульсы. Для одного электрона они будут

$$\begin{aligned} p_x &= \frac{dL}{d\dot{x}} = m\dot{x} - \frac{e}{c} \mathfrak{A}_x \\ (3) \quad p_y &= \frac{dL}{d\dot{y}} = m\dot{y} - \frac{e}{c} \mathfrak{A}_y \\ p_z &= \frac{dL}{d\dot{z}} = m\dot{z} - \frac{e}{c} \mathfrak{A}_z. \end{aligned}$$

Функция Гамильтона по (3) § 5 запишется:

$$(4) \quad H = \sum (\dot{x} p_x + \dot{y} p_y + \dot{z} p_z) - L = \sum \frac{m}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + U = T + U.$$

¹ См. напр. М. Abraham, Theorie der Elektrizität.

Таким образом и здесь она равна полной энергии. Как видим, в энергию не входит ни один дополнительный член, выражающий действие магнитного поля, так как магнитные силы не производят работы; сила $-\frac{e}{c}[\mathbf{v} \boldsymbol{\zeta}]$ всегда перпендикулярна к \mathbf{v} .

Выражая компоненты скорости через импульс, получаем:

$$H = \sum \left[\frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{e}{cm} (\mathcal{A}_x p_x + \mathcal{A}_y p_y + \mathcal{A}_z p_z) + \frac{e^2}{2mc^2} (\mathcal{A}_x^2 + \mathcal{A}_y^2 + \mathcal{A}_z^2) \right] + U.$$

Ограничимся в дальнейшем случае, когда вследствие слабости поля квадратными членами $\mathcal{A}_x, \mathcal{A}_y, \mathcal{A}_z$ можно будет пренебречь. Тогда мы можем также написать:

$$(5) \quad H = \sum \left[\frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{e}{c} \mathcal{A} \cdot \mathbf{v} \right] + U.$$

Следовательно, функция Гамильтона отличается от движения без присутствия поля только на один член

$$\sum \frac{e}{c} \mathcal{A} \cdot \mathbf{v}.$$

Исследуем теперь влияние однородного магнитного поля $\boldsymbol{\zeta}$ на движение электронов. Положим

$$\mathcal{A} = \frac{1}{2} [\boldsymbol{\zeta} \mathbf{r}],$$

где \mathbf{r} — радиус-вектор электрона. Дополнительный член, следовательно, будет

$$\sum \mathcal{A} \cdot \mathbf{v} + \sum \frac{1}{2} [\boldsymbol{\zeta} \mathbf{r}] \cdot \mathbf{v} = \sum \frac{1}{2} \boldsymbol{\zeta} \cdot [\mathbf{r} \mathbf{v}] = \frac{1}{2m} \cdot \boldsymbol{\zeta} \cdot \mathbf{p} = \frac{1}{2m} \boldsymbol{\zeta} \cdot \mathbf{p}_\varphi,$$

где \mathbf{p} — общий импульс вращения системы электронов и \mathbf{p}_φ — компонент импульса по направлению поля. Компонент импульса \mathbf{p}_φ является сопряженным абсолютному азимуту. Если теперь перейти к угловым переменным и переменным действия $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_\varphi, J_1, J_2, \dots, J_\varphi$ для движения без присутствия поля, то (5) преобразуется в форму¹

$$(6) \quad H = W_0(J_1, J_2, \dots) \pm \frac{e|\boldsymbol{\zeta}|}{2mc} \cdot \frac{J_\varphi}{2\pi}.$$

¹ Двойной знак объясняется тем, что \mathbf{p}_φ может быть как положительным, так и отрицательным, в то время как J_φ по определению только положительным.

Теперь вполне ясна картина влияния магнитного поля \mathcal{H} на движение электронов. Угловые переменные и переменные действия без магнитного поля остаются также угловыми переменными и переменными действия при наложении этого поля, так как энергия зависит только от l_k . Теперь угловая переменная w_φ является постоянной, а имеет частоту $\nu_\varphi = \pm \nu_m$, где

$$(7) \quad \nu_m = \frac{|\partial H|}{|\partial J_\varphi|} = \frac{1}{2\pi} \frac{e|\mathcal{H}|}{2mc} = 4,70 \cdot 10^{-5} |\mathcal{H}| \text{ см}^{-1},$$

в то время как частоты всех остальных угловых переменных выражаются через J_k безразлично, присутствует ли поле или нет. Таким образом, влияние магнитного поля заключается исключительно в том, что совместно с движением электронов, если бы оно было вне магнитного поля, появляется равномерная прецессия всей системы с частотой ν_m (прецессия Лармора). Вследствие этого движение электрона можно разложить на колебание вдоль поля с частотами при отсутствии поля $(\nu\tau) = \nu_1\tau_1 + \nu_2\tau_2 + \dots$ и на колебания перпендикулярно к полю с частотами $(\nu\tau) + \nu_m$ и $(\nu\tau) - \nu_m$.

Классическая теория из этого делает заключение об излучении с частотами (ν) , поляризованном параллельно направлению поля, и об излучении с частотами $(\nu\tau) \pm \nu_m$, обладающем круговой поляризацией относительно направления поля.

Далее мы увидим, что квантовая теория дает одинаковое расщепление. В силу того, что $J_1 J_2 \dots$ адиабатически инвариантны (ср. § 16), при медленном включении магнитного поля они остаются постоянными. Таким образом движение электронов при включении поля переходит в такое движение, которое отличается от прежнего движения только на налагаемую равномерную прецессию с частотой ν_φ .

Кроме квантовых условий невозмущенной системы

$$J_k = n_k h$$

прибавляется еще новое условие

$$(8) \quad J_\varphi = m h.$$

Оно говорит о том, что импульс вращения системы электронов по направлению магнитного поля может принимать только определенные значения. Здесь мы имеем при слабом магнитном поле случай *пространственного квантования*, рассмотренного нами в общей форме в § 17. Если импульсу вращения $\frac{J}{2\pi}$ (где J —одна из величин $J_1 J_2 \dots$) соответствует квантовое число j

$$J = j h,$$

то для угла α между направлениями импульса вращения и магнитного поля получаем

$$(9) \quad \cos \alpha = \frac{m}{j}.$$

Следовательно, ось импульса вращения может располагаться только по $2j+1$ направлениям ($m=j, j-1 \dots -j$) по сравнению с осью поля.

Магнитная дополнительная энергия по (6), (7) и (8) равна

$$(10) \quad W_m = \pm h\nu_m \cdot m;$$

поэтому каждый терм на расстоянии ν_m расщепляется на $2j+1$ эквидистанционных термов.

По принципу соответственности квантовое число m изменяется только на $1, 0, -1$, причем при переходе $m \rightarrow m$ излучающийся свет поляризуется параллельно направлению поля, а при переходе $m \pm 1 \rightarrow m$ поляризуется по кругу относительно направления поля.

В классической теории уменьшение m на 1 соответствует прецессии Лармора в положительном смысле, т. е. положительной круговой поляризации излучения. Увеличению m соответствует отрицательная круговая поляризация излучения.

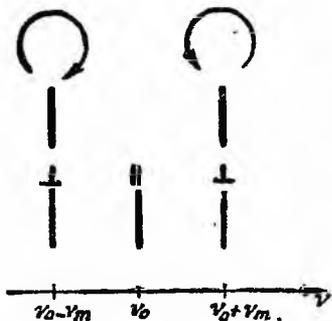


Рис. 21.

При переходе $m \rightarrow m$ излучается частота, равная частоте ν_0 , излучаемой при таком же изменении квантовых чисел без присутствия магнитного поля. Частота, излучаемая при переходе $m \pm 1 \rightarrow m$, равна

$$\nu = \nu_0 \pm \nu_m.$$

Итак, мы получаем, как и в классической теории при продольном наблюдении, дублет поляризованного по кругу линейного спектра, симметричного относительно ν_0 . При этом линия максимальной частоты соответствует переходу $m+1 \rightarrow m$; она, следовательно, поляризуется по кругу положительно.

При поперечном наблюдении получается триплет, средняя линия которого лежит вблизи ν_0 и поляризована параллельно силовым линиям, а внешние линии отдалены от ν_0 на $\pm \nu_m$ и поляризованы перпендикулярно (рис. 21). Эти результаты отличаются от результатов классической теории Г. А. Лоренца. Экспериментальное исследование простых линий других элементов подтвердило эти результаты. Но дать с помощью этой простой теории объяснение сложному эффекту Зеемана так, как он выглядит в мультиплетах (возникшей на основании классической теории Лоренца), не представляется возможным. Теория „аномального эффекта Зеемана“ выходит из рамок нашего изложения¹.

¹ Cp. E. Back u, A. Landé, Zeemanneffekt und Multiplettstruktur der Spektrallinien, Bd. 1.

§ 35. Эффект Штарка в водородном атоме

Как первый пример влияния внешних полей, рассмотрим эффект Штарка в атоме водорода, т. е. воздействие однородного электрического поля ϵ на движение в атоме водорода (обобщая: на движение атома с одним электроном). Эту задачу мы исследуем здесь по возможности подробнее, что поможет нам обсудить различные методы исследования. Первым из наших методов, которые мы будем применять, является введение разделяемых переменных¹. Затем мы займемся вычислением вековых возмущений. Само собой разумеется, что во всех случаях результаты должны получиться одинаковыми.

Возьмем прямоугольную координатную систему, ось которой совпадает с направлением поля; тогда функция энергии будет иметь вид

$$(1) \quad H = \frac{m}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) - \frac{e^2 Z}{r} + eEz$$

$$E = |\mathcal{E}|.$$

Легко видеть, что дифференциальное уравнение Гамильтона-Якоби не разделяется ни в прямоугольных координатах, ни в полярных. Но разделение это можно произвести, вводя новые параболические координаты. Так, полагаем

$$(2) \quad \begin{aligned} x &= \xi \eta^2 \cos \varphi \\ y &= \xi \eta^2 \sin \varphi \\ z &= \frac{1}{2} (\xi^2 - \eta^2). \end{aligned}$$

Если поверхность $\xi = \text{const}$ и $\eta = \text{const}$, то ось параболоида вращения будет осью z , а кривые пересечения поверхностей с плоскостью (x, z) будут

$$\begin{aligned} x^2 &= 2\xi^2 \left(\frac{\xi^2}{2} - z \right) \\ y^2 &= 2\eta^2 \left(\frac{\eta^2}{2} + z \right), \end{aligned}$$

т. е. параболомами с фокусами в начальной точке и параметрами ξ^2 и η^2 ; φ является азимутом относительно направления поля.

Кинетическая энергия в новых координатах запишется

$$(3) \quad T = \frac{m}{2} [(\dot{\xi}^2 + \dot{\eta}^2) (\xi^2 + \eta^2) + \xi^2 \eta^2 \dot{\varphi}^2].$$

¹ Впервые он был применен P. S. Epstein. Ann. d. Physik, Bd. 50, S. 489, 1916; Bd. 58, S. 553, 1919, и K. Schwarzschild, Sitzungsber. d. Berl. Akad., 1916, S. 547.

Отсюда получаем сопряженные координатам ξ , η , φ импульсы

$$(4) \quad p_{\xi} = m\dot{\xi}(\xi^2 + \eta^2); \quad p_{\eta} = m\dot{\eta}(\xi^2 + \eta^2); \quad p_{\varphi} = m\dot{\varphi}\xi^2\eta^2.$$

Вводя их в T и прибавляя потенциальную энергию

$$-\frac{2e^2Z}{\xi^2 + \eta^2} + \frac{1}{2}eE(\xi^2 - \eta^2),$$

мы получаем:

$$(5) \quad H = \frac{1}{2m(\xi^2 + \eta^2)} \left[p_{\xi}^2 + p_{\eta}^2 + \left(\frac{1}{\xi^2} + \frac{1}{\eta^2} \right) p_{\varphi}^2 + \right. \\ \left. + meE(\xi^4 - \eta^4) - 4me^2Z \right].$$

Полагая это выражение равным W и перемножая уравнение на $2m(\xi^2 + \eta^2)$, мы видим, что оно разделяется. Прежде всего имеем:

$$p_{\varphi} = \frac{\partial S}{\partial \varphi} = \text{const} \quad \text{и} \quad J p_{\varphi} = \oint d\varphi = 2\pi |p_{\varphi}|.$$

Ввиду того, что $p_{\varphi} d\varphi$ никогда не может быть отрицательным, то всегда $J p_{\varphi} \geq 0$. Далее находим

$$p_{\xi} = \frac{\partial S}{\partial \xi} = \sqrt{f_1(\xi)}$$

$$p_{\eta} = \frac{\partial S}{\partial \eta} = \sqrt{f_2(\eta)}$$

причем

$$(6) \quad f_1(\xi) = 2mW\xi^2 + 2a_1 - \frac{1}{\xi^2} \frac{J_{\varphi}^2}{4\pi^2} - meE\xi^4$$

и

$$f_2(\eta) = 2mW\eta^2 + 2a_2 - \frac{1}{\eta^2} \frac{J_{\varphi}^2}{4\pi^2} + meE\eta^4$$

$$(7) \quad a_1 + a_2 = 2me^2Z.$$

Отсюда следует, что интегралы действия J_{ξ} и J_{η} равны:

$$(8) \quad J_{\xi} = \oint p_{\xi} d\xi = \oint \sqrt{-A + 2\frac{B_1}{\xi^2} - \frac{C}{\xi^4} + D_1\xi^2} \cdot \xi d\xi$$

$$J_{\eta} = \oint p_{\eta} d\eta = \oint \sqrt{-A + 2\frac{B_2}{\eta^2} - \frac{C}{\eta^4} + D_2\eta^2} \cdot \eta d\eta$$

где

$$A = 2m(-W)$$

$$B_1 = a_1, B_2 = a_2$$

$$C = \frac{J_\varphi^2}{4\pi^2}, D_1 = -meE, D_2 = meE.$$

Для того, чтобы интегралы (8) оставались реальными и в случае исчезновения поля, a_1 и a_2 должны быть положительными. Если напряжение поля незначительное, то члены, содержащие D_1 и D_2 , малы относительно всех остальных, и интегралы можно вычислить приближенно, комплексным путем.

Мы получаем (срав. (11), приложение II), рассматривая корни (8) так, чтобы интегралы были положительными

$$(9) \quad J_\xi = \frac{1}{2} \left[-J_\varphi + \frac{2\pi a_1}{\sqrt{-2mW}} + \frac{\pi meE}{2\sqrt{-2mW^3}} \left(\frac{J_\varphi^2}{4\pi^2} + \frac{3a_1^2}{2mW} \right) \right],$$

$$J_\eta = \frac{1}{2} \left[-J_\varphi + \frac{2\pi a_2}{\sqrt{-2mW}} - \frac{\pi meE}{2\sqrt{-2mW^3}} \left(\frac{J_\varphi^2}{4\pi^2} + \frac{3a_2^2}{2mW} \right) \right].$$

Из трех уравнений (7) и (9) исключаем a_1 и a_2 и вычисляем W . В уравнениях (9) в первом приближении можно опустить член, пропорциональный E , после чего в этот поправочный член подставить вычисленные в первом приближении значения a_1 и a_2 . Тогда имеем:

$$\frac{a_1}{\sqrt{-2mW}} = \frac{2J_\xi + J_\varphi}{2\pi} + \frac{meE}{8\pi^2\sqrt{-2mW^3}} (6J_\xi^2 + 6J_\xi J_\varphi + J_\varphi^2),$$

$$\frac{a_2}{\sqrt{-2mW}} = \frac{2J_\eta + J_\varphi}{2\pi} - \frac{meE}{8\pi^2\sqrt{-2mW^3}} (6J_\eta^2 + 6J_\eta J_\varphi + J_\varphi^2)$$

и с помощью (7) находим:

$$2me^2 Z = \frac{1}{\pi} (J_\xi + J_\eta + J_\varphi) \sqrt{-2mW} + \frac{3eE}{8\pi^2 W} (J_\xi + J_\eta + J_\varphi) (J_\varphi - J_\xi).$$

Отсюда в первом приближении (отбрасывая член, пропорциональный E) находим энергию движения при отсутствии поля

$$(10) \quad W = -\frac{2\pi^2 me^4 Z^2}{(J_\xi + J_\eta + J_\varphi)^2}$$

и, если это значение W подставить в поправочный член, как второе приближение, то получим:

$$(11) \quad W = -\frac{2\pi^2 me^4 Z^2}{(J_\xi + J_\eta + J_\varphi)^2} - \frac{3E}{8\pi^2 me Z} (J_\xi + J_\eta + J_\varphi) (J_\eta - J_\xi).$$

Таким образом в нашем приближении энергия зависит только от двух линейных комбинаций переменных действия, т. е. мы имеем случай простого вырождения. Если учесть высшие члены энергии, оно исчезает. Введем соответственно нашему общему методу исследования (§ 15) вместо J_ξ , J_η , J_φ новые переменные действия, получающиеся из последних с помощью целочисленного преобразования с детерминантом ± 1 и выберем их так, чтобы энергия (11) зависела только от двух новых переменных действия и чтобы энергия (10) невозмущенного движения (соответственно двойному вырождению) зависела только от одной из переменных действия.

Таким образом, мы полагаем

$$(12) \quad \begin{aligned} J_\xi + J_\eta + J_\varphi &= J \\ J_\eta - J_\xi &= J_e \\ J_\varphi &= J' \end{aligned}$$

и получаем:

$$(13) \quad W = -\frac{2\pi^2 me^4 Z^2}{J^2} - \frac{3E}{8\pi^2 meZ} JJ_e$$

Движение имеет две частоты

$$(14) \quad \nu = \nu_0 + \nu_e \frac{J_e}{J}$$

и

$$\nu_e = -\frac{3E}{8\pi^2 meZ} J.$$

Если у нас имеется два квантовых условия:

$$(15) \quad \begin{aligned} J &= nh \\ J_e &= n_e h \end{aligned}$$

и мы введем их в энергию (13), то она выразится:

$$(16) \quad W = -\frac{RhZ^2}{n^2} - \frac{3Eh^2}{8\pi^2 meZ} nn_e$$

где R — снова обозначает постоянную Ридберга (ср. (2) § 23). Точное вычисление дает высшие члены, зависящие от третьего квантового числа n' . J_φ без поля имеет то же значение, что и при кеплеровском движении; оно может принимать только значения, заключающиеся между 0 и J . Сумма положительных величин J_ξ и J_η в силу (12) лежит также между 0 и J , а их разность — между $-J$ и $+J$; следовательно квантовое число n_e может принимать только значение $-n, -(n-1) \dots +n$. Кроме этого, как покажет исследование траектории кривой, отсюда исключаются еще значения $\pm n$.

Параболические координаты ξ и η совершают либрацию (см (6)) между нулевыми точками $f_1(\xi)$ и $f_2(\eta)$. Рассмотрим сперва случай, когда J_φ , следовательно, C не исчезает. Если $J_\varphi > 0$, третья координата производит вращение. Значит, траектория движения

проходит внутри кольца, осью симметрии которого служит направление поля и поперечное сечение которого представляет четырехугольник, ограниченный параболодами $\xi = \xi_{\min}$, $\xi = \xi_{\max}$, $\eta = \eta_{\min}$, и $\eta = \eta_{\max}$. Если в частности $J_\xi = J_\eta = 0$, то ξ_{\min} и ξ_{\max} , а также η_{\min} и η_{\max} сливаются, и траектория превращается в круг. Ввиду того, что $\xi_{\min} \neq \eta_{\min}$, плоскость его не проходит через ядро; наоборот, она сдвинута в направлении $-\mathcal{C}$, что видно при исследовании равновесия положительного ядра траектории отрицательного электрона и поля. Если $J_\xi = 0$ и $J_\eta > 0$, то траектория лежит на параболоиде $\xi = \xi_{\min} = \xi_{\max}$ между его кругами сечений с параболоидами $\eta = \eta_{\min}$ и $\eta = \eta_{\max}$.

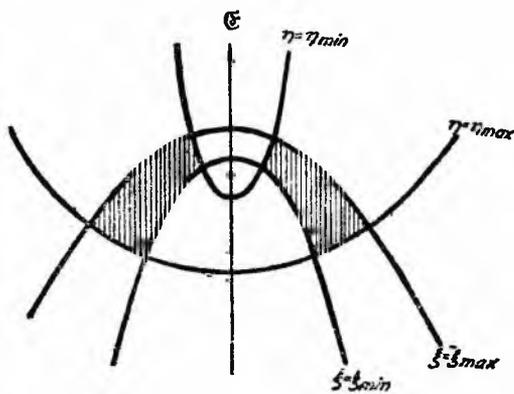


Рис. 22.

Наконец, в общем случае, где $J_\xi > 0$ и $J_\eta > 0$, она лежит в пространственном кольце. Если не принимать во внимание движения φ , то координаты (ξ, η) заполняют парабольный четырехугольник совершенно без пробелов, так как соответствующие J_ξ и J_η частоты различны и только для вполне определенных значения E относятся между собой, как рациональные числа.

Переходя далее к случаю, когда $J_\varphi = 0$, видим, что φ уже не изменяется и движение происходит в меридиональной плоскости направления поля.

Область, в которой $f_1(\xi)$ и $f_2(\eta)$ — положительные, содержит места $\xi = 0$ и $\eta = 0$, т. е. траектория заполняет без пробелов парабольный двухугольник, ограниченный $\xi = \xi_{\max}$ и $\eta = \eta_{\max}$. Поэтому траектория движения подходит к ядру как угодно близко. Случай, когда электрон произвольно близко подходит к ядру, мы исключаем так же точно, как это было при исследовании центрального движения (§ 21). Этим исключается случай, когда $n_e = \pm n$, так как в противном случае J_ξ или J_η было бы равно $n\hbar = J$ и $J_\varphi = 0$.

Итак, стационарное состояние движения, характеризующееся квантовым числом n при наложении поля, распадается на $2n - 1$ состояний различных энергий с квантовыми числами

$$n_e = -(n - 1), \quad -(n - 2) \dots + (n - 1).$$

Рассмотрим теперь излучение такого атома. Излучаемые частоты и возможные изменения n и n_e зависят от членов ряда Фурье для электрического момента или (что то же самое) от координат электронов. Переменным действия J_ξ , J_η , J_φ соответ-

ствуют угловые переменные ω_ξ , ω_η , ω_φ . С их помощью ряд Фурье для координат запишется в форме

$$\sum_{\tau} C_{\tau} e^{2\pi i(\tau_{\xi} \omega_{\xi} + \tau_{\eta} \omega_{\eta} + \tau_{\varphi} \omega_{\varphi})}.$$

В силу того, что ω_φ и φ пропорциональны друг другу и φ производит равномерное вращение вокруг направления поля, то τ_φ для компонентов электрического момента, перпендикулярных к полю, имеет только значения ± 1 , а для компонентов по направлению поля — только значение 0. Напротив, коэффициенты τ_ξ и τ_η не ограничиваются (см. § 36).

Переходя теперь к угловым переменным, соответствующим переменным действия J , J_e , J' , мы можем (по § 7) положить

$$\omega_\xi = \omega - \omega_e$$

$$\omega_\eta = \omega + \omega_e$$

$$\omega_\varphi = \omega + \omega'.$$

Ряд Фурье запишется

$$\sum_{\tau} D_{\tau} e^{2\pi i(\tau \omega + \tau_e \omega_e)}$$

при этом

$$\tau = \tau_\xi + \tau_\eta + \tau_\varphi, \quad \tau_e = \tau_\eta - \tau_\xi.$$

Здесь ω обозначает угловую переменную движения без присутствия поля и соответствует движению электрона по эллиптической траектории; поэтому τ может принимать значения любых целых чисел. τ_e , τ_ξ и τ_η также неограничены. Это означает, что n и n_e могут изменяться произвольно и что излучаются все частоты, соответствующие этим переходам. Поляризация получается следующим образом: если $\tau + \tau_e$ или (что то же самое) $2\tau_\eta + \tau_\varphi$ — четное число, то τ_φ может быть только нулем. Такой член ряда Фурье представляет движение по направлению поля; следовательно, переходу, при котором сумма $\Delta n + \Delta n_e$ четная, соответ-

ствует световая волна, колеблющаяся перпендикулярно к полю. Применим все наши соображения к расщеплению водородных линий H_α , H_β ... Термы, комбинирующиеся по этим линиям, группируются следующим образом (числам соответствуют единицы измерения $\frac{3Eh^2}{8\pi^2 m e Z}$):

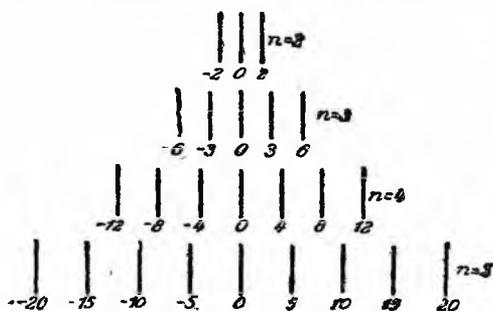


Рис. 23.

Для линии H_α ($n=3 \rightarrow n=2$) мы, следовательно, получаем линии

Рис. 24.

Для H_β :

Рис. 25.

Для H_γ :

Рис. 26.

Вычисление эффекта Штарка посредством параболических координат позволяет нам проиллюстрировать на конкретном примере общие соображения, высказанные нами прежде относительно *ограничения квантовых условий* при невырожденных переменных действия.

Для $|\mathcal{E}|=0$ движение эффекта Штарка переходит в простое кеплеровское движение. Последнее, следовательно, делимо как в полярных координатах, так и в параболических. В результате деления в полярных координатах (§ 22) мы получаем переменные действия J_r, J_θ, J_φ и квантовое условие

$$J_r + J_\theta + J_\varphi = nh.$$

При этом $J_\theta + J_\varphi$ — величина 2π -кратного импульса вращения, J_φ — величина 2π -кратная его компонент по направлению полярной оси.

Движение в этих координатах остается делимым и в том случае, если поле становится не кулоновским, а переходит в сферически симметрическое поле; но тогда присоединяется второе квантовое условие

$$J_\theta + J_\varphi = kh.$$

Если бы мы захотели определить J_φ как целую кратную величину h , это не имело бы никакого смысла, так как направление полярной оси совершенно произвольное, ввиду чего при вращении

координатной системы целочисленность $\frac{J_\varphi}{\hbar}$ всегда нарушалась бы.

Напротив, определение суммы как $J_\vartheta + J_\varphi = kh$, при простом кеплеровском движении не приводит ни к каким противоречиям. Вычислим теперь кеплеровское движение в параболических координатах, для чего в наших теперешних расчетах достаточно положить $E=0$. Мы получаем переменные действия J_ξ , J_η и J_φ (последние имеют то же значение, что и в полярных координатах) и квантовое условие

$$J_\xi + J_\eta + J_\varphi = nh.$$

Второе квантовое условие

$$J_\xi - J_\eta = n_e h,$$

которое мы имели для электрического момента, здесь должно быть отброшено по той причине, что эта комбинация не входит больше в энергию. Оно имеет смысл только при наличии (возможно и слабого) электрического поля.

Стационарные движения в слабом электрическом поле существенно отличаются от таких движений в сферическо-симметричном поле, которое мало отклоняется от кулоновского поля. В последнем (разделимые переменные суть полярные координаты) траектория движения плоская: она представляет собой эллипс с медленно вращающимся перигелием.

В первом же случае (разделение в параболических координатах) она также приближенно представляет эллипс, но этот эллипс, вообще говоря, движется очень запутанно и сложно в пространстве.

Если бы мы, следовательно, пожелали в предельном случае чистого кулоновского поля ввести в качестве второго квантового числа k или n_e , то мы получили бы для двух способов вычисления совершенно разные движения. Таким образом, вырождающаяся переменная действия не имеет никакого значения для квантования. На основании нашего исследования можно еще сделать следующее заключение:

Вычисление эффекта Штарка и определение $J_e = n_e h$ тогда только может иметь смысл, когда влияние теории относительности или отклонения поля атомных сил от поля кулоновского характера мало по сравнению с влиянием электрического поля. Опять таки наше прежнее вычисление относительного расщепления линий имеет определенный смысл только при том условии, что влияние имеющихся всегда электрических полей мало по сравнению с относительным возмущением¹.

¹ Крамерсу удалось исследовать также влияние относительного изменения масс и одновременно действующего однородного поля (H. A. Kramers, *Zeitschr. f. Physik*, Bd. 3, S. 199, 1920).

§ 36. Интенсивность линий в штарковском эффекте водородного атома¹

Принцип соответственности уже по своей природе допускает только приближенное вычисление интенсивности, но он дает относительно точные результаты, если дело идет об отношениях интенсивностей линии в пределах тонкой структуры, напр., в пределах эффекта Штарка.

Вычислим по Крамерсу² разложение ряда Фурье траектории электрона, вращающегося во внешнем поле \mathcal{E} вокруг ядра, и сравним затем отношения интенсивностей по классической теории со значениями, получающимися на основании наблюдений.

Вычеркнем из коэффициентов Фурье все члены, пропорциональные E , E^2 и т. д. ввиду того, что они представляют собой несущественные поправки.

Для функции действия мы получаем (§ 35):

$$S = \int \sqrt{f_1(\xi)} d\xi + \int \sqrt{f_2(\eta)} d\eta + \frac{1}{2\pi} \int J_\varphi d\varphi.$$

Пользуясь из (9) § 35 значениями α_1 и α_2 , затем из (10) § 35 значением W для $E=0$, мы получаем

$$(1) \quad 2\pi S = \int d\xi \cdot \xi \cdot \sqrt{-\frac{J_\xi^2}{\xi^4} + 2\frac{2J_\xi + J_\varphi}{x \cdot J_\xi^2} - \frac{1}{x^2 J^2}} + \\ + \int d\eta \cdot \eta \cdot \sqrt{-\frac{J_\eta^2}{\eta^4} + 2\frac{2J_\eta + J_\varphi}{x \cdot J_\eta^2} - \frac{1}{x^2 J^2}} + J_\varphi \cdot \varphi$$

Здесь ради сокращения положено:

$$(2) \quad x = \frac{1}{4\pi^2 Z e^2 m}, \quad J = J_\xi + J_\eta + J_\varphi.$$

Для угловых переменных w_ξ , w_η , w_φ , сопряженных к J_ξ , J_η , J_φ из (1) мы получаем следующие уравнения:

$$(3) \quad 2\pi w_\xi = 2\pi \frac{\partial S}{\partial J_\xi} = \frac{1}{x J^2} \int \frac{d\xi}{\xi} \frac{x J (2J_\eta + J_\varphi) \xi^2 + \xi^4}{\sqrt{-x^2 J_\varphi^2 J^2 + 2x (2J_\xi + J_\varphi) J \xi^2 - \xi^4}} + \\ + \frac{1}{x J^2} \int \frac{d\eta}{\eta} \frac{-x J (2J_\eta + J_\varphi) \eta^2 + \eta^4}{\sqrt{-x^2 J_\varphi^2 J^2 + 2x (2J_\eta + J_\varphi) J \eta^2 + \eta^4}} \\ 2\pi w_\eta = 2\pi \frac{\partial S}{\partial J_\eta} = \frac{1}{x J^2} \int \frac{d\xi}{\xi} \frac{-x J (2J_\xi + J_\varphi) \xi^2 + \xi^4}{\sqrt{-x^2 J_\varphi^2 J^2 + 2x (2J_\xi + J_\varphi) J \xi^2 - \xi^4}} + \\ + \frac{1}{x J^2} \int \frac{d\eta}{\eta} \frac{x J (2J_\xi + J_\varphi) \eta^2 + \eta^4}{\sqrt{-x^2 J_\varphi^2 J^2 + 2x (2J_\eta + J_\varphi) J \eta^2 - \eta^4}}$$

¹ В этом параграфе вычисления производились несколько сжато по сравнению с вычислениями в других разделах этой книги.

² H. A. Kramers, Intensities of spectral lines (Diss. Leyden) Copenhagen, 1919.

$$2\pi\omega_{\varphi} = 2\pi \frac{\partial s}{\partial J_{\varphi}} = \frac{1}{\kappa J^2} \int \frac{d\xi}{\xi} \frac{-\kappa^2 J_{\varphi} J^3 - \kappa J (J_{\xi} - J_{\eta}) \xi^2 + \xi^4}{\sqrt{-\kappa J_{\varphi}^2 J^2 + 2\kappa (2J_{\xi} + J_{\varphi}) J \xi^2 - \xi^4}} +$$

$$+ \frac{1}{\kappa J^2} \int \frac{d\eta}{\eta} \frac{-\kappa^2 J_{\varphi} J^3 - \kappa J (J_{\eta} - J_{\xi}) \eta^2 + \eta^4}{\sqrt{-\kappa J_{\varphi}^2 J^2 + 2\kappa (2J_{\eta} + J_{\varphi}) J \eta^2 - \eta^4}} + \varphi.$$

Ввиду того, что вычисление из этих формул ω , как функций ξ и η очень неудобно, очевидно будет целесообразнее — аналогично введению средней и эксцентрической аномалии § 22 — записать квадраты переменных ξ^2 и η^2 , колеблющиеся между двумя неизменными пределами (ср. § 35), в форме

$$(4) \quad \xi^2 = a_1 + b_1 \cos \psi, \quad \eta^2 = a_2 + b_2 \cos \chi.$$

Для того, чтобы новые переменные ψ и χ за время одной либрации ξ или η увеличивались на 2π , необходимо положить:

$$(5) \quad a_1 = \kappa J (2J_{\xi} + J_{\varphi}); \quad b_1 = 2\kappa J \sqrt{J_{\xi} (J_{\xi} + J_{\varphi})}$$

$$a_2 = \kappa J (2J_{\eta} + J_{\varphi}); \quad b_2 = 2\kappa J \sqrt{J_{\eta} (J_{\eta} + J_{\varphi})}.$$

Так мы получаем:

$$d\psi = \frac{2d\xi \cdot \xi}{\sqrt{-\kappa^2 J_{\varphi}^2 J^2 + 2\kappa (2J_{\xi} + J_{\varphi}) J \xi^2 - \xi^4}}$$

$$d\chi = \frac{2d\eta \cdot \eta}{\sqrt{-\kappa^2 J_{\varphi}^2 J^2 + 2\kappa (2J_{\eta} + J_{\varphi}) J \eta^2 - \eta^4}}$$

и для ω_{ξ} , ω_{η} , ω_{φ} находим:

$$2\pi\omega_{\xi} = \frac{1}{2\kappa J^2} (b_1 \sin \psi + b_2 \sin \chi) + \psi + \pi.$$

$$(6) \quad 2\pi\omega_{\eta} = \frac{1}{2\kappa J^2} (b_1 \sin \psi + b_2 \sin \chi) + \chi + \pi$$

$$2\pi\omega_{\varphi} = \frac{1}{2\kappa J^2} (b_1 \sin \psi + b_2 \sin \chi) +$$

$$+ \frac{\psi + \chi}{2} - \frac{\kappa J_{\varphi} J}{2} \left(\int_0^{\psi} \frac{d\psi}{a_1 + b_1 \cos \psi} + \int_0^{\chi} \frac{d\chi}{a_2 + b_2 \cos \chi} \right) + \varphi + \pi.$$

Произвольные постоянные этих выражений мы определим так, чтобы конечный результат имел наиболее простую форму. Производя сокращенную запись

$$\frac{b_1}{2\kappa J^2} = \frac{1}{J} \sqrt{J_{\xi} (J_{\xi} + J_{\varphi})} = \sigma_{11}; \quad \frac{b_2}{2\kappa J^2} = \sigma_{21}$$

мы получаем

$$(7) \quad \begin{aligned} 2\pi\omega_\xi &= \sigma_1 \sin \psi + \sigma_2 \sin \chi + \psi + \pi \\ 2\pi\omega_\eta &= \sigma_1 \sin \psi + \sigma_2 \sin \chi + \chi + \pi. \end{aligned}$$

Сходство этого уравнения с (15) § 22 ясно указывает аналогию между ψ , χ и эксцентрической аномалией. Теперь мы можем без особенных затруднений произвести разложение в ряд Фурье координат z , $x+iy$.

В силу (2) § 35 $z = \frac{\xi^2 - \eta^2}{2}$. Так как z не зависит от φ , то оно не зависит также и от ω_φ ; вследствие этого можно записать:

$$(8) \quad z = \frac{\xi^2 - \eta^2}{2} = \sum A_{\tau_\xi \tau_\eta} e^{2\pi i (\tau_\xi \omega_\xi + \tau_\eta \omega_\eta)},$$

причем

$$(9) \quad A_{\tau_\xi \tau_\eta} = \int_0^1 \int_0^1 \frac{\xi^2 - \eta^2}{2} e^{-2\pi i (\tau_\xi \omega_\xi + \tau_\eta \omega_\eta)} d\omega_\xi d\omega_\eta$$

Из (7) теперь следует:

$$(10) \quad \begin{aligned} d\omega_\xi d\omega_\eta &= \frac{\partial(\omega_\xi, \omega_\eta)}{\partial(\psi, \chi)} d\psi d\chi = \\ &= \frac{1}{4\pi^2} (1 + \sigma_1 \cos \psi + \sigma_2 \cos \chi) d\psi d\chi. \end{aligned}$$

В виду того, что по (4) и (5)

$$z = \frac{a_1 - a_2}{2} + \frac{b_1 \cos \psi - b_2 \cos \chi}{2} = \kappa J(J_\xi - J_\eta) + \kappa J^2 (\sigma_1 \cos \psi - \sigma_2 \cos \chi),$$

имеем:

$$(11) \quad \begin{aligned} A_{00} &= \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi d\lambda \cdot [\kappa J(J_\xi - J_\eta) + \kappa J^2 (\sigma_1 \cos \psi - \sigma_2 \cos \chi)] \times \\ &\quad \times (1 + \sigma_1 \cos \psi + \sigma_2 \cos \chi) = \frac{3}{2} \kappa J(J_\xi - J_\eta). \end{aligned}$$

Для остальных значений $A_{\tau_\xi \tau_\eta}$, для которых оба τ равны нулю, можно постоянный член $\kappa J(J_\xi - J_\eta)$ при z отбросить заранее, так как он исчезает на основании (9).

Итак, ($\tau_\xi + \tau_\eta = \tau$):

$$(12) \quad \begin{aligned} A_{\tau_\xi \tau_\eta} &= \frac{\kappa J^2 (-1)^\tau}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} d\psi d\chi (\sigma_1 \cos \psi - \sigma_2 \cos \chi) \times \\ &\quad \times (1 + \sigma_1 \cos \psi + \sigma_2 \cos \chi) e^{-i\tau_\xi \psi - i\tau_\eta \chi - i\tau_\eta \psi - i\tau_\xi \chi - i\tau_\eta \sin \psi - i\tau_\xi \sin \chi}. \end{aligned}$$

Заменяя в уравнении $\cos \psi, \cos \chi$ через $\frac{1}{2}(e^{i\psi} + e^{-i\psi})$ и $\frac{1}{2}(e^{i\chi} + e^{-i\chi})$, мы видим, что интеграл правой стороны распадается на сумму произведений, каждый член которого имеет форму:

$$\mathfrak{J}_n(\rho) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\psi \cdot e^{-in\psi + i\rho \sin \psi}.$$

Как известно, это функция Бесселя¹.

Таким способом из (12) получается следующее выражение.

$$(13) \quad A_{\tau_\xi \tau_\eta} = \frac{\kappa J^2}{\tau} \left\{ \sigma_2 \mathfrak{J}_{\tau_\xi}(\tau\sigma_1) \mathfrak{J}'_{\tau_\eta}(\tau\sigma_2) - \sigma_1 \mathfrak{J}'_{\tau_\xi}(\tau\sigma_1) \mathfrak{J}_{\tau_\eta}(\tau\sigma_2) \right\},$$

где предварительно были использованы соотношения:

$$\frac{1}{2} \left[\mathfrak{J}_{n-1}(\rho) - \mathfrak{J}_{n+1}(\rho) \right] = \frac{d}{d\rho} \mathfrak{J}_n(\rho) = \mathfrak{J}'_n(\rho)$$

и

$$\mathfrak{J}_{n-1}(\rho) + \mathfrak{J}_{n+1}(\rho) = \frac{2n}{\rho} \mathfrak{J}_n(\rho).$$

Наконец, для z вытекает

$$(14) \quad z = \frac{3}{2} \kappa J(J_\xi - J_\eta) + \kappa J^2 \sum_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\tau} \left\{ \sigma_2 \mathfrak{J}_{\tau_\xi}(\tau\sigma_1) \mathfrak{J}'_{\tau_\eta}(\tau\sigma_2) - \sigma_1 \mathfrak{J}'_{\tau_\xi}(\tau\sigma_1) \mathfrak{J}_{\tau_\eta}(\tau\sigma_2) \right\} \cdot e^{2\pi i(\tau_\xi w_\xi + \tau_\eta w_\eta)}.$$

(Черточка возле знака суммы обозначает, что $\tau_\xi = \tau_\eta = 0$ исключается во время суммирования). Для $\tau = 0$ выражение (13) делается неопределенным, а из (12) следует непосредственно, что соответственные $A_{\tau_\xi \tau_\eta}(\tau_\xi + \tau_\eta = 0)$ исчезают.

Для того, чтобы вычислить разложение в ряд Фурье $x + iy$, используем (2) § 35.

$$(15) \quad x + iy = \xi \cdot \eta \cdot e^{i\varphi}.$$

Из (15) и (3) или (6) мы заключаем, что $(x + iy) \cdot e^{-2\pi i w_\varphi}$ зависит только от w_ξ и w_η . Целесообразно развернуть $(x + iy) e^{2\pi i(w_\eta - w_\varphi)}$ в ряд Фурье

$$(16) \quad (x + iy) e^{2\pi i(w_\eta - w_\varphi)} = \sum B_{\tau_\xi \tau_\eta} e^{2\pi i[\tau_\xi w_\xi + (\tau_\eta + 1)w_\eta]}.$$

¹ E. Jahnke u. F. Emde, *Funktionentafeln*, Leipzig, 1900, S. 169.

Для того, чтобы записать величины левой стороны (16), как функции от ψ и χ , напомним из (6)

$$2\pi(w_\psi - w_\varphi) = -\frac{\psi}{2} + \frac{\chi}{2} - \varphi + \\ + \frac{R J \varphi J}{2} \left(\int_0^\psi \frac{d\psi}{a_1 + b_1 \cos \psi} + \int_0^\chi \frac{d\chi}{a_2 + b_2 \cos \chi} \right).$$

Если положить

$$c = \sqrt{a_1^2 - b_1^2} = \sqrt{a_2^2 - b_2^2} = x J_\varphi J,$$

то имеет место уравнение:

$$(17) \quad c \int_0^\psi \frac{d\psi}{a_1 + b_1 \cos \psi} = -i \log \frac{\left\{ (a_1 + b_1) \cos \frac{\psi}{2} + i c \sin \frac{\psi}{2} \right\}^2}{(a_1 + b_1)(a_1 + b_1 \cos \psi)} \\ c \int_0^\chi \frac{d\chi}{a_2 + b_2 \cos \chi} = -i \log \frac{\left\{ (a_2 + b_2) \cos \frac{\chi}{2} + i c \sin \frac{\chi}{2} \right\}^2}{(a_2 + b_2)(a_2 + b_2 \cos \chi)}$$

и, следовательно,

$$(18) \quad (x + iy) e^{2\pi i (w_\psi - w_\varphi)} = \\ = e^{i \left(\frac{\psi}{2} + \frac{\chi}{2} \right)} \frac{\left\{ (a_1 + b_1) \cos \frac{\psi}{2} + i c \sin \frac{\psi}{2} \right\} \left\{ (a_2 + b_2) \cos \frac{\chi}{2} + i c \sin \frac{\chi}{2} \right\}}{\sqrt{(a_1 + b_1)(a_2 + b_2)}}.$$

Отсюда можно сразу вычислить $B_{\tau_\xi \tau_\eta}$ (здесь необходимо положить $1 + \tau_\xi + \tau_\eta = \tau$).

$$(19) \quad B_{\tau_\xi \tau_\eta} = (-1)^\tau \frac{\sqrt{(a_1 + b_1)(a_2 + b_2)}}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} (1 + \sigma_1 \cos \psi + \sigma_2 \cos \chi) \times \\ \times \left(\cos \frac{\psi}{2} + i \frac{c}{a_1 + b_1} \sin \frac{\psi}{2} \right) \left(\cos \frac{\chi}{2} + i \frac{c}{a_2 + b_2} \sin \frac{\chi}{2} \right) \times \\ \times e^{-i \left(\tau_\xi + \frac{1}{2} \right) \psi - i \tau \sigma_1 \sin \psi - i \left(\tau_\eta + \frac{1}{2} \right) \chi - i \tau \sigma_2 \sin \chi} d\psi d\chi.$$

Точно так же, как это мы делали в уравнении (12), здесь можно величины $\cos \psi$, $\cos \chi$, $\cos \frac{\psi}{2}$ и т. д. разложить на экспо-

тенциальные функции и этим самым представить $B_{\tau_{\xi} \tau_{\eta}}$, как сумму произведений функций Бесселя. Аналогично тому, как мы определяли $A_{\tau_{\xi} \tau_{\eta}}$, имеем

$$(20) \quad B_{\tau_{\xi} \tau_{\eta}} = -\frac{\kappa J^2}{\tau} \left\{ \frac{1}{J} \sqrt{(J + J_{\varphi})(J_{\eta} + J_{\varphi})} \mathfrak{S}_{\tau_{\xi}}(\tau_{\sigma_1}) \mathfrak{S}_{\tau_{\eta}}(\tau_{\sigma_2}) - \right. \\ \left. - \frac{1}{J} \sqrt{J_{\xi} J_{\eta}} \cdot \mathfrak{S}_{\tau_{\xi}+1}(\tau_{\sigma_1}) \mathfrak{S}_{\tau_{\eta}+1}(\tau_{\sigma_2}) \right\}.$$

Для $\tau = 0$ величину $B_{\tau_{\xi} \tau_{\eta}}$ можно вычислить непосредственно из (19). Получается $B_{\tau_{\xi} \tau_{\eta}} = 0$, для $\tau = 0$, исключая значения

$$(21) \quad B_{-1,0} = \frac{3}{2} \kappa J \sqrt{J_{\xi} (J_{\eta} + J_{\varphi})}; \quad B_{0,-1} = \frac{3}{2} \kappa J \sqrt{J_{\eta} (J_{\xi} + J_{\varphi})}.$$

Наконец, находим для $\kappa + i\mu$ ряд Фурье

$$(22) \quad \kappa + i\mu = \frac{3}{2} \kappa J^2 \left(\frac{1}{J} \sqrt{J_{\xi} (J_{\eta} + J_{\varphi})} e^{2\pi i (-w_{\xi} + w_{\varphi})} + \right. \\ \left. + \frac{1}{J} \sqrt{J_{\eta} (J_{\xi} + J_{\varphi})} e^{2\pi i (-w_{\eta} + w_{\varphi})} \right) - \\ - \kappa J^2 \sum_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\tau} \left\{ \frac{1}{J} \sqrt{(J_{\xi} + J_{\varphi})(J_{\eta} + J_{\varphi})} \mathfrak{S}_{\tau_{\xi}}(\tau_{\sigma_1}) \mathfrak{S}_{\tau_{\eta}}(\tau_{\sigma_2}) - \right. \\ \left. - \frac{1}{J} \sqrt{J_{\xi} J_{\eta}} \mathfrak{S}_{\tau_{\xi}+1}(\tau_{\sigma_1}) \mathfrak{S}_{\tau_{\eta}+1}(\tau_{\sigma_2}) \right\} e^{2\pi i (\frac{\kappa}{\tau} w_{\xi} + \frac{\tau}{\eta} w_{\eta} + w_{\varphi})}.$$

После вычисления коэффициентов ряда Фурье переходим непосредственно сообразно с принципом соответствия к оценке интенсивности. Предположим, что простое вырождение, имеющее место для переменных J_{ξ} , J_{η} , J_{φ} в § 35 (11), здесь исчезает, что происходит или вследствие учета членов квадратической формы относительно E или при учете теории относительности.

Тогда в силу основных постулатов квантовой теории необходимо положить;

$$J_{\xi} = n_{\xi} h; \quad J_{\eta} = n_{\eta} h; \quad J_{\varphi} = n_{\varphi} h.$$

По принципу соответственности мы получаем интенсивность одной линии, соответствующей скачку n_{ξ} на Δn_{ξ} , n_{η} на Δn_{η} , n_{φ} на Δn_{φ} , и, исследовав при этом предварительно интенсивность оберколебания, $\tau_{\xi} = \Delta n_{\xi}$, $\tau_{\eta} = \Delta n_{\eta}$, $\tau_{\varphi} = \Delta n_{\varphi}$ и используя одновременно выведенный по классической теории спектр (14), (22).

При этом остается невыясненным, какую часть траектории (начальную, конечную или среднее значение) необходимо принять за основание при расчете классического спектра. В дальнейшем мы будем изучать только отношения интенсивности в пределах тонкой структуры. Следовательно, мы будем вводить величины

$$\frac{A_{\tau_{\xi} \tau_{\eta}}}{\chi J^2}, \quad \frac{B_{\tau_{\xi} \tau_{\eta}}}{\chi J^2}$$

в качестве „относительных амплитуд“ и затем сравним простое среднее арифметическое относительных интенсивностей начала и конца пути с отношениями интенсивностей, полученных непосредственно из наблюдений. Вследствие введения „относительных амплитуд“ при образовании среднего пути (это касается отношений интенсивностей) входят на равных правах как начальный путь, так и конечный. Можно предполагать, что это последнее допущение отражает существенную черту квантово-теоретических вычислений интенсивностей, так как, например, для эффекта Зеемана, это значит, что отношения интенсивностей тонкой структуры эффекта Зеемана не зависят от главного квантового числа, — результат ожидаемый безусловно (аналогично классической теории) и подтверждаемый всегда опытом. Относительные амплитуды для компонента z мы получаем из (13) и (20) ($\tau_{\varphi} = 0$, $\tau_{\xi} + \tau_{\eta} = \tau$):

$$(23) \quad R_{\tau_{\xi} \tau_{\eta}} = \frac{1}{\tau} \left\{ \frac{1}{n} \sqrt{n_{\eta} (n_{\eta} + n_{\varphi})} \mathfrak{F}_{\tau_{\xi}} (\tau_{\sigma_1}) \mathfrak{F}'_{\tau_{\eta}} (\tau_{\sigma_2}) - \frac{1}{n} \sqrt{n_{\xi} (n_{\xi} + n_{\varphi})} \mathfrak{F}'_{\tau_{\xi}} (\tau_{\sigma_1}) \mathfrak{F}_{\tau_{\eta}} (\tau_{\sigma_2}) \right\}$$

для компонента $(x + iy)$; ($\tau_{\varphi=1}$, $\tau_{\xi} + \tau_{\eta} + 1 = \tau$):

$$(24) \quad R_{\tau_{\xi} \tau_{\eta} 1} = \frac{1}{\tau} \left\{ \frac{1}{n} \sqrt{n_{\xi} + n_{\varphi}} (n_{\eta} + n_{\varphi}) \mathfrak{F}_{\tau_{\xi}} (\tau_{\sigma_1}) \mathfrak{F}_{\tau_{\eta}} (\tau_{\sigma_2}) - \frac{1}{n} \sqrt{n_{\xi} n_{\eta}} \mathfrak{F}_{\tau_{\xi}+1} (\tau_{\sigma_1}) \mathfrak{F}_{\tau_{\eta}+1} (\tau_{\sigma_2}) \right\},$$

причем

$$\sigma_1 = \frac{1}{n} \sqrt{n_{\xi} (n_{\xi} + n_{\varphi})}, \quad \sigma_2 = \frac{1}{n} \sqrt{n_{\eta} (n_{\eta} + n_{\varphi})};$$

$$n = n_{\xi} + n_{\eta} + n_{\varphi}.$$

Амплитуды компонента z соответствуют линиям, поляризованным параллельно полю. Амплитуды компонента $x + iy$ соответствуют линиям, поляризованным перпендикулярно к полю.

На нашей таблице, как видим, приводятся сравнения величин, найденных теоретически и полученных из наблюдений для H_{α} ($n=3 \rightarrow n=2$) 6562,8 Å.

H_{α} 6562, 8 Å

	Δ	$\tau_{\xi}, \tau_{\eta}, \tau_{\varphi}$	R_a^2	R_e^2		$R_a^2 + R_e^2$
	111 → 011	2 1 0 0	0,21	0	1,0	0,35
	102 → 002	3 1 0 0	0,26	0	1,1	0,43
	201 → 101	4 1 0 0	0,38	0,33	1,2	1,16
	201 → 011	8 2 -1 0	0	0	—	—
⊥	003 → 002	0 0 0 1	1,00	1,00	} 2,6	} 3,4
	111 → 002	0 1 1 -1	0,07	0		
	102 → 101	1 0 0 1	0,56	0,39	1,0	1,56
	102 → 011	5 1 -1 1	0	0	—	—
	201 → 002	6 2 0 -1	0,00	0	—	—

В первом столбике находится переход, характеризующийся значениями квантовых чисел для начального и конечного состояний

$$(n_{\xi}^a, n_{\eta}^a, n_{\varphi}^a \rightarrow n_{\xi}^e, n_{\eta}^e, n_{\varphi}^e).$$

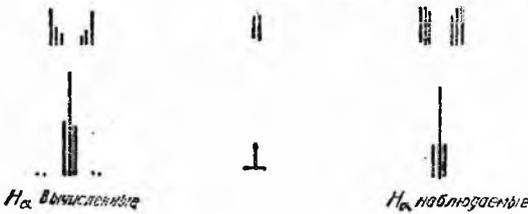


Рис. 27.

Во втором столбике находится соответствующее этому переходу смещение Δ линии от ее места для $E=0$, вычисленное в единицах $\frac{3E}{8\pi^2 m e Z}$ (см. (11) § 35).

В третьем столбике стоят соответствующие переходу значения $\tau_{\xi}, \tau_{\eta}, \tau_{\varphi}$ в четвертой и пятой графе приведены как мера относительных интенсивностей, величины R_a^2 и R_e^2 для начального пути и для конечного. В шестой графе помещены интенсивности, наблюдавшиеся Штарком. Наконец, седьмой столбик содержит значения констант $(R_a^2 + R_e^2)$;

По сравнению со значениями Штарка здесь мы ввели постоянный множитель с таким расчетом, чтобы общая интенсивность теоретических и наблюдаемых группирований получалась одинакового вида. На нашей таблице бросается в глаза тот факт, что сумма вычисленных интенсивностей ||-компонентов (1,9) сильно отклоняется от значений суммы интенсивностей ⊥ компонентов (5,0), в то время как для данных наблюдения эти суммы почти одинаковы (3,3 и 3,6).

На рисунках 27—30 приведено сравнение между теорией и наблюдением исследованных Штарком водородных линий H_{α} и т. д.¹.

¹ По Н. А. Kramers, loc. cit.

Для согласования теории с опытом существенное значение имеет исключение случая, когда $J_{\varphi} = n_{\varphi} = 0$ (см. § 35). В заключение этого параграфа нужно отметить, что уже принцип соответственности совместно с примененным здесь способом усреднения (арифметическое усреднение относительных интенсивностей между начальным и конечным путями) весьма близко подходит к квантотеоретическому закону интенсивностей.



Рис. 28.

То обстоятельство, что произведенное нами здесь вычисление не дает точно квантотеоретических интенсивностей, непосредственно дает основание

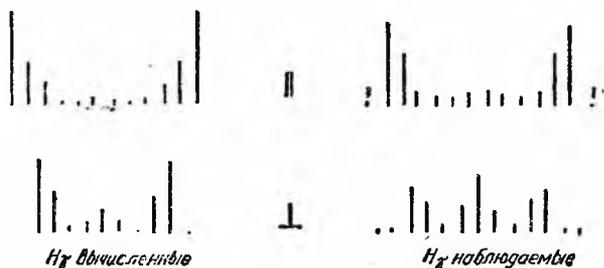


Рис. 29.

полагать, что по выше приведенным вычислениям видов группировок и расщеплений была бы вполне очевидной поляриза-



Рис. 30.

ция, что едва ли подтверждается теоретическими и экспериментальными результатами.

§ 37. Вековые движения водородного атома в электрическом поле

Метод, которым мы до сих пор пользовались при изучении эффекта Штарка, опирался на ту особенность (которую, впрочем, можно рассматривать почти, как случайную), что существуют геометрически простые координаты, допускающие разделение переменных. Теперь мы покажем, каким образом можно притти к цели, не учитывая вышеупомянутых особенностей, а систематически применяя *теорию вековых возмущений*. При этом мы будем производить наши вычисления двумя способами; первый — исследование вековых движений вырождающихся угловых переменных и переменных действия, фигурировавших при рассмотрении кеплеровского движения в полярных координатах. Второй способ, являющийся более пригодным для геометрических процессов возмущения, имеет то преимущество, что он распространяется на больший круг явлений (скрещенное электрическое и магнитное поле).

Запишем функцию Гамильтона в форме

$$(1) \quad H = H_0 + \lambda H_1,$$

причем

$$(2) \quad H_0 = -\frac{R h^3 Z^2}{J_1^0{}^2}$$

энергия кеплеровского движения без наличия поля и

$$\lambda H_1 = e E z$$

функция возмущения (напряжение поля E можно рассматривать, как параметр λ).

Выразим с помощью правила § 18 среднее значение

$$(3) \quad \lambda \overline{H_1} = e E \overline{z}$$

через вырождающиеся угловые переменные и переменные действия невозмущенного движения (см. § 22), которые теперь мы обозначим

$$\omega_2^0, \omega_3^0 \text{ и } J_1^0, J_2^0, J_3^0.$$

Если ξ и η —прямоугольные координаты электрона в плоскости траектории, отнесенные к ядру, как к началу, и к большей оси, являющейся одновременно осью ξ , то (рис. 31) мы имеем

$$z = \sin i (\xi \sin 2\pi \omega_2^0 + \eta \cos 2\pi \omega_2^0)$$

и

$$\bar{z} = \sin i (\bar{\xi} \sin 2\pi \omega_2^0 + \bar{\eta} \cos 2\pi \omega_2^0).$$

Средние значения $\bar{\xi}$ и $\bar{\eta}$ мы находим из § 22

$$\bar{\xi} = -\frac{3}{2} \xi a, \quad \bar{\eta} = 0.$$

Это—координаты электрического центра тяжести движущегося электрона.

Выражая $\sin i$ и ϵ через J_1^0, J_2^0, J_3^0 , получаем

$$\bar{z} = -\sin 2\pi \omega_2^0 \cdot \frac{3}{2} a \sqrt{1 - \left(\frac{J_3^0}{J_2^0}\right)^2} \sqrt{1 - \left(\frac{J_2^0}{J_1^0}\right)^2}$$

и

$$(4) \quad W_1 = -\lambda \bar{H}_1 = -\sin 2\pi \omega_2^0 \cdot \frac{3}{2} a \cdot eE \sqrt{1 - \left(\frac{J_3^0}{J_2^0}\right)^2} \sqrt{1 - \left(\frac{J_2^0}{J_1^0}\right)^2}.$$

Угловые переменные ω_2^0 и ω_3^0 изменяются. Однако ω_3^0 ведет себя циклически, и J_3^0 остается переменной действия возмущенного движения. Таким образом ω_2^0 в усредненной функции возмущения является единственной нециклической координатой. Следовательно, мы имеем одну новую переменную действия

$$J_2 = \oint J_2^0 d\omega_2^0.$$

Ее можно определить из (4), как функцию от W_1 , $J_1 = J_1^0$, $J_3 = J_3^0$. Беря интеграл, находим W_1 , а затем и W , как функцию переменных действия.

Ради сокращения полагаем:

$$J_1^{02} = A; \quad J_3^{02} = B; \quad \left(\frac{2W_1}{3aeE}\right)^2 = C$$

и

$$J_2^{02} = x;$$

тогда будет:

$$J_2 = \oint \sqrt{x} \frac{d\omega_2^0}{dx} dx,$$

причем

$$\sin^2 2\pi \omega_2^0 = \frac{C}{\left(1 - \frac{x}{A}\right) \left(1 - \frac{B}{x}\right)}.$$

Вычисляя из последнего отношения $\frac{d\omega_2^0}{dx}$, получаем:

$$d \frac{C}{\sin^2 2\pi \omega_2^0} = d \left(-\frac{x}{A} - \frac{B}{x} \right)$$

$$\frac{d\omega_2^0}{dx} = -\frac{\sin^2 2\pi \omega_2^0}{4\pi C \cos 2\pi \omega_2^0} \left(\frac{B}{x^2} - \frac{1}{A} \right)$$

$$\frac{d\omega_2^0}{dx} = \frac{\sqrt{AC} \cdot (x^2 - AB)}{4\pi \sqrt{x(A-x)(x-B)} \sqrt{(A-x)(x-B) - ACx}}$$

Следовательно, наш интеграл запишется

$$J_2 = \frac{\sqrt{AC}}{4\pi} \oint \frac{(x^2 - AB) dx}{(A-x)(x-B) \sqrt{(A-x)(x-B) - ACx}}$$

Ввиду того, что подинтегральное выражение есть функция x и корень представляет квадратическое выражение относительности, интеграл вычисляется комплексным путем (срав. (9) приложение II)

$$J_2 = \frac{1}{2} (\sqrt{A} - \sqrt{B} - \sqrt{AC}).$$

Следовательно,

$$J_2 = \frac{1}{2} \left(J_1^0 - J_3^0 - J_1^0 \frac{2|W_1|}{3eEa} \right).$$

Отсюда вычисляем W_1 , а именно (если положить $J_1^0 = J_4$, $J_3^0 = J_3$)

$$W_1 = \pm \frac{3eEa}{2J_1} \cdot (J_1 - J_3 - 2J_2).$$

и если выразить a по (10) § 22 через J_1 ,

$$(5) \quad W = -\frac{Rh^2 Z^2}{J_1^2} \pm \frac{3Eh^2}{8\pi^2 meZ} J_1 (J_1 - J_3 - 2J_2).$$

Это уравнение переходит в уравнение (13) § 35, если предварительно положить

$$J_1 = J$$

$$(6) \quad J_1 - J_3 - 2J_2 = \pm J_e.$$

Ниже мы покажем, что в рамках наших рассуждений область значений J_e получается та же, что и прежде.

Мы снова имеем квантовые условия (15) § 35 и уравнение энергии (16) § 35.

Займемся теперь исследованием вековых движений, возникновение которых обязано влиянию электрического поля. Перигелий эллиптической траектории изменяет свое положение относительно линии узлов, и сама эта линия узлов вращается равномерно вокруг оси поля. Из уравнения (5) получается, что на один оборот линии узлов приходится два периода движения перигелия. Это движение перигелия и сопровождающие его явления проще всего проследить наглядно на кривой движения в плоскости (ω_2^0 , J_2^0) (рис. 32).

Уравнение ее по (4) имеет следующую форму:

$$(7) \quad \sin 2\pi\omega_2^0 = \frac{K_1}{\sqrt{1 - \left(\frac{J_3^0}{J_2^0}\right)^2} \sqrt{1 - \left(\frac{J_2^0}{J_1^0}\right)^2}},$$

где для сокращения мы положили

$$K_1 = \frac{2h^2 W_1}{3_e E a_H J_1^{02}}.$$

Она симметрична относительно прямых $\omega_2^0 = \frac{1}{4}$ или $\omega_2^0 = \frac{3}{4}$.

Если $W_1 = 0$, то ω_2^0 равно 0 или $\frac{1}{2}$, или J_2^0 имеет одно из значений J_1^0 и J_3^0 . Если же $W_1 < 0$, то ω_2^0 не может больше принимать значений 0 или $\frac{1}{2}$, а J_2^0 значений J_1^0 и J_3^0 .

Кривая находится в прямоугольнике

$$\omega_2^0 = 0, \omega_2^0 = \frac{1}{2}, J_2^0 = J_1^0, J_2^0 = J_3^0.$$

Если $|W_1|$ достаточно мало, ω_2^0 только тогда не лежит вблизи 0 или $\frac{1}{2}$, когда J_2^0 находится близко возле J_1^0 или J_3^0 (рис. 32).

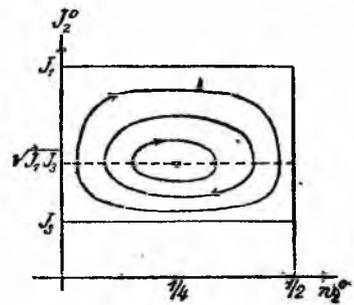


Рис. 32.

Кривая тесно примыкает к упомянутому четырехугольнику и для $W_1 = 0$ переходит в периметр прямоугольника. Для большого $|W_1|$ кривая свертывается и до ω_2^0 принимает такие значения, которые лежат вблизи $\frac{1}{4}$ ($\sin 2\pi\omega_2^0 = 1$), а затем и само это значение; при этом она свертывается в точку. Для $W_1 > 0$ получается то же самое, только предельная точка находится при $\omega_2^0 = \frac{3}{4}$.

Точки поворота ω_2^0 лежат там, где $2\pi\omega_2^0$ имеет минимум или где

$$\left[1 - \left(\frac{J_3^0}{J_2^0}\right)^2\right] \left[1 - \left(\frac{J_2^0}{J_1^0}\right)^2\right]$$

имеет максимум, причем J_1^0 и J_3^0 , следовательно,

$$\left(\frac{J_3^0}{J_2^0}\right)^2 \cdot \left(\frac{J_2^0}{J_1^0}\right)^2$$

остаются постоянными,

Функция $(1-x)(1-y)$ с побочным условием $xu = \text{const}$ есть максимум, когда $x=y$. Следовательно ω_2^0 испытывает вращение, когда

$$(8) \quad J_2^0 = J_1^0 J_3^0.$$

Таким образом J_3^0 является геометрическим средним J_1^0 и J_2^0 . Вековые движения пути под влиянием электрического поля теперь имеют следующий вид: за время одного оборота линии узлов перигелий эллиптического пути совершает два колебания вокруг меридиональной плоскости, перпендикулярной к линии узла. При переходе через эту меридиональную плоскость общий импульс $\frac{J_2^0}{2\pi}$ максимальный и, поэтому, эксцентриситет минимальный. При проходе в другом направлении эксцентриситет максимальный.

Так как компонент $\frac{J_2^0}{2\pi}$ импульса вращения в направлении поля постоянен, то наклон плоскости траектории колеблется с одинаковой с эксцентриситетом частотой. Она принимает максимальное и минимальное значение, когда перигелий проходит положение равновесия, т. е. за время одного оборота линии узлов она принимает самое большее и самое меньшее значения. Во время этого колебания плоскости траектории и перигелия большая ось сохраняется (J_1^0 — постоянна). Эксцентриситет изменяется так, что электрический центр тяжести остается всегда в одной плоскости

$$z = \frac{W_1^*}{eE}.$$

Она описывает на этой плоскости кривую вокруг оси поля. По той причине, что частоты наклона и вращения линии узлов относятся, как 2:1, кривая замкнута, и электрический центр тяжести за время одного оборота достигает дважды своего максимального расстояния от оси и дважды минимального. Ниже (§ 38) мы покажем, что электрический центр тяжести совершает гармоническое колебание вокруг оси поля.

Рассмотрим предельные случаи движения перигелия.

Если кривая рис. 34 в плоскости (ω_2^0, J_3^0) свертывается в центре либрации в точку, то $J_3 = J_1 + J_e$ представляет кратное целое число h .

Эллипс траектории имеет постоянный эксцентриситет, обладает постоянным наклоном и пространственно квантуем.

Его большая ось перпендикулярна линии узлов, и сама эта линия узлов равномерно вращается относительно оси поля. В нашем приближении это состояние движения не носит квантового характера, так как J_2 нельзя определить с помощью одного квантового условия. С одной стороны, вычисление энергии в первом приближении привело бы к необходимости опреде-

ления J_2 . В другом предельном случае $W_1=0$ или $J_2=\frac{1}{2}(J_1-J_3)$, когда кривая рис. 32 в плоскости (J_2^0, ϖ_2^0) проходит периметр прямоугольника, движение усложняется и делается запутанным. Линия углов вращается равномерно.

В определенной фазе движения траектория представляет круг ($J_2^0=J_1$), положение которого определяется J_3 и J_1 .

Этот круг постепенно переходит в эллипс, перигелий которого лежит на линии узлов. Плоскость траектории во время этого процесса становится перпендикулярно к полю, в этом положении направление линии узлов делается неопределенным. Но если мы, продолжая равномерное движение, которым перед этим обладала линия узлов, определим его, то перигелий отстанет от линии узлов расстояния.

Затем плоскость пути снова выравнивается, и траектория мало-помалу переходит в круг. В круге положение перигелия становится неопределенным, но мы можем, пользуясь нашей кривой на рис. 32, установить, что он находится на линии узлов, если эксцентricитет снова увеличивается и траектория наклоняется. За время одного оборота линии узлов кривая дважды превращается в круг.

Пределы значений J_e или n_e мы получаем следующим образом: $J_3^0=J_3$ — положительно и в крайнем случае равно $J_1 \cdot J_3$ не может быть нулем, так как в противном случае, как это видно из (4), J_2^0 либрировало бы между J_1^0 и $-J_1^0$. Эллипсы путей пройдут при этом предельный случай прямых (путь маятника ср. § 21 и § 35) и благодаря несоизмеримости вращения на эллипсе с каждой либрацией траектория подходит к ядру произвольно близко.

Из неравенства

$$0 < J_3 \leq J_1$$

и соотношения, очевидного из рис. 32,

$$0 \leq J_2 \leq \frac{1}{2}(J_1 - J_3)$$

для J_e следует:

$$-J_1 < J_e < J_1$$

и

$$-(n-1) \leq n_e \leq n-1.$$

Вместо одного, определенного с помощью n квантового состояния, свободного от поля кеплеровского движения, появляются уже упомянутые в § 35 $2n-1$ состояния.

§ 38. Движение водородного атома в перекрестном электрическом и магнитном полях

Для описания вековых движений водородного атома в электрическом поле Бор предложил еще один очень наглядный

путь¹. Затем Ленц и Клайн² разработали вопрос *одновременного* влияния магнитного и произвольно к нему направленного электрического поля. Мы приведем здесь вычисления для случая электрического поля \mathcal{E} и магнитного поля \mathcal{H} . Невозмущенное движение ($\mathcal{E}=\mathcal{H}=0$) имеет шесть независимых постоянных интегриации; выберем в качестве таких постоянных вектор \mathfrak{P} импульса вращения и радиус-вектор \vec{r} электрического центра тяжести пути. Ввиду того, что \mathfrak{P} и \vec{r} взаимно перпендикулярны, мы имеем только пять независимых величин.

Шестой величиной выберем величину, которая определила бы фазу движения; но она для нас является не столь существенной.

Под влиянием полей \mathcal{E} и \mathcal{H} , \mathfrak{P} и \vec{r} испытывают изменения, и нашей задачей является установление дифференциальных уравнений для \mathfrak{P} и \vec{r} . Электрическое и магнитное поля обуславливают появление момента вращения, действующего на траекторию электрона. Этот момент дает нам производную по времени от импульса вращения \mathfrak{P} . Из уравнения движения электрона

$$(1) \quad m\ddot{\vec{r}} = Ze^2 \text{grad} \frac{1}{r} - e\mathcal{E} + \frac{e}{c} [\mathcal{H} \dot{\vec{r}}]$$

посредством векторного умножения на \vec{r} следует изменение импульса со временем:

$$\dot{\mathfrak{P}} = m [\dot{\vec{r}}] = e [\mathcal{E} \vec{r}] + \frac{e}{c} [\vec{r} [\mathcal{H} \dot{\vec{r}}]].$$

Вековую часть движения мы получаем, образовав среднее значение по невозбужденному движению.

Таким образом электрическая часть будет равна $e [\mathcal{E} \vec{r}]$.

Соответствующим образом получается магнитная часть, если предварительно ввести с помощью известных формул векторного анализа импульс вращения \mathfrak{P}

$$\begin{aligned} [\vec{r} [\mathcal{H} \dot{\vec{r}}]] &= [\mathcal{H} [\vec{r} \dot{\vec{r}}]] + [\dot{\vec{r}} [\mathcal{H} \vec{r}]] = \\ &= \frac{1}{m} [\mathcal{H} \mathfrak{P}] + [\dot{\vec{r}} [\mathcal{H} \vec{r}]] \end{aligned}$$

и далее принять во внимание, что

$$[\vec{r} [\mathcal{H} \dot{\vec{r}}]] + [\dot{\vec{r}} [\mathcal{H} \vec{r}]] = \frac{d}{dt} [\vec{r} [\mathcal{H} \vec{r}]],$$

усредненное по времени, равно нулю. Мы получаем таким образом:

$$2 [\vec{r} [\mathcal{H} \dot{\vec{r}}]] = \frac{1}{m} [\mathcal{H} \mathfrak{P}]$$

¹ N. Bohr, Quantentheorie der Linienspektren, Braunschweig 1922, S. 101.

² Проблема впервые была решена P. Epstein, Physical. Rev., Bd. 12 S. 202, 1923.

и

$$(2) \quad \dot{\mathfrak{F}} = e[\mathfrak{E}\bar{r}] + \frac{e}{2mc}[\mathfrak{H}\mathfrak{F}].$$

Первый член представляет вращательный момент электрического поля и действующий на электрон, находящийся в центре тяжести траектории. Второй член соответствует теореме Лармора и означает дополнительное вращение вектора \mathfrak{F} и \mathfrak{G} с угловой скоростью

$$\frac{e[\mathfrak{H}]}{2mc}.$$

Параллельно трем уравнениям, записанным в векторной форме (2), мы выведем еще три уравнения.

Во-первых, среднее значение энергии возбуждения, усредненное по невозмущенному движению

$$(3) \quad W_1 = e\mathfrak{E}\bar{r} + \frac{e}{2mc} \mathfrak{H}\mathfrak{F}$$

постоянно; во-вторых, \mathfrak{F} и \bar{r} расположены взаимно перпендикулярно. Из этого следует

$$(4) \quad \mathfrak{F}\bar{r} = 0$$

и в третьих \mathfrak{F} и \bar{r} связаны между собой благодаря еще наличию эксцентриситета пути. Итак (§ 22)

$$[\bar{r}] = \frac{3}{2} a\epsilon$$

и (8) § 22)

$$\mathfrak{F}^2 = (1 - \epsilon^2) \left(\frac{J}{2\pi} \right)^2,$$

где J — невырождающая переменная действия движения, совершающегося без присутствия поля. Исключая ϵ , имеем

$$(5) \quad \bar{r}^2 + K^2 \mathfrak{F}^2 = \left(\frac{3}{2} a \right)^2,$$

где для сокращения записи положили

$$(6) \quad \left(\frac{2\pi}{J} \right)^2 \left(\frac{3}{2} a \right)^2 = K^2.$$

Пользуясь теперь (3), (4) и (5), можно вывести новое уравнение для $\dot{\bar{r}}$, а именно: продифференцируем (3), (4) и (5) по времени и, выразив $\dot{\mathfrak{F}}$ через формулу (2), находим

$$0 = e\mathfrak{E}\dot{\bar{r}} + \frac{e^2}{2mc} \mathfrak{H}[\mathfrak{E}\bar{r}] = e\mathfrak{E} \left(\dot{\bar{r}} + \frac{e}{2mc} [\bar{r}\mathfrak{H}] \right)$$

$$0 = \mathfrak{F} \dot{\bar{r}} + \frac{e}{2mc} \bar{r} [\mathfrak{F} \mathfrak{F}] = \mathfrak{F} \left(\dot{\bar{r}} + \frac{e}{2mc} [\bar{r} \mathfrak{F}] \right)$$

$$0 = \bar{r} \dot{\bar{r}} + eK^2 \mathfrak{F} [\mathfrak{E} \bar{r}] = \bar{r} (\dot{\bar{r}} + eK^2 [\mathfrak{F} \mathfrak{E}]).$$

Но это обозначает, что скалярные произведения вектора

$$(7) \quad \dot{\bar{r}} + eK^2 [\mathfrak{F} \mathfrak{E}] + \frac{e}{2mc} [\bar{r} \mathfrak{F}]$$

на \mathfrak{E} , \mathfrak{F} и \bar{r} исчезают.

Вследствие того, что, вообще как эти три вектора, так и все лежащие в одной плоскости исчезают, то вектор (7) должен быть сам равен нулю.

Итак

$$(8) \quad \dot{\bar{r}} = eK^2 [\mathfrak{F} \mathfrak{E}] + \frac{e}{2mc} [\bar{r} \mathfrak{F}].$$

Если мы дадим решение системы уравнений (2), (8), то наша задача будет решена. Это проще всего проделать посредством введения вместо неизвестных \mathfrak{F} и \bar{r} новых векторов

$$(9) \quad \begin{aligned} \bar{r}_1 &= \bar{r} + K\mathfrak{F} \\ \bar{r}_2 &= \bar{r} - K\mathfrak{F}. \end{aligned}$$

В силу взаимной перпендикулярности \bar{r} и $K\mathfrak{F}$, векторы (9) имеют следующее значение (форм. (9))

$$(10) \quad [\bar{r}_1] = [\bar{r}_2] = \sqrt{\bar{r}^2 + K^2 \mathfrak{F}^2} = \frac{3}{2} a.$$

Далее из \bar{r}_1 и \bar{r}_2 с помощью уравнения

$$(11) \quad \begin{aligned} \bar{r} &= \frac{1}{2} (\bar{r}_1 + \bar{r}_2) \\ K\mathfrak{F} &= \frac{1}{2} (\bar{r}_1 - \bar{r}_2) \end{aligned}$$

можно всегда отыскать \bar{r} и \mathfrak{F} .

Таким образом (2) и (8) переходят в систему уравнений

$$(12) \quad \begin{aligned} \dot{\bar{r}}_1 &= eK [\mathfrak{E} \bar{r}_1] + \frac{e}{2mc} [\mathfrak{F} \bar{r}_1] \\ \dot{\bar{r}}_2 &= -eK [\mathfrak{E} \bar{r}_2] + \frac{e}{2mc} [\mathfrak{F} \bar{r}_2] \end{aligned}$$

Если для сокращения написать, что

$$(13) \quad \begin{aligned} eK\mathcal{E} &= w_e \\ \frac{e}{2mc} \mathcal{E} &= w_m \end{aligned}$$

то система уравнений переписется следующим образом:

$$(14) \quad \begin{aligned} \dot{\bar{r}}_1 &= [w_e + w_m, \bar{r}_1] \\ \dot{\bar{r}}_2 &= [-w_e + w_m, \bar{r}_2]. \end{aligned}$$

Это выражение наглядно изображает равномерное вращение каждого вектора \bar{r}_1 и \bar{r}_2 вокруг осей, определяемых $\frac{1}{2mc} \mathcal{E} + K\mathcal{E}$ и $\frac{1}{2mc} \mathcal{E} - K\mathcal{E}$, с угловыми скоростями $|w_m + w_e|$ и $|w_m - w_e|$.

В каждое мгновение [по (11)] расстояние конечных точек обоих векторов пропорционально импульсу вращения движения, и их полусумма равна радиусу-вектору электрического центра тяжести. Если рассматривать случай действия только одного электрического поля \mathcal{E} , то \bar{r}_1 и \bar{r}_2 вращаются относительно оси поля с одинаковой скоростью, но в различных направлениях; за время полного оборота векторов они дважды находятся в одной плоскости с \mathcal{E} , располагаясь при этом на одной и той же стороне от \mathcal{E} .

В этом положении их разность, т. е. общий импульс \mathfrak{P} достигает минимума, эксцентриситет достигает максимума и плоскость траектории минимально отклоняется от экваториальной плоскости поля. Между этими двумя положениями существует еще два других, где \bar{r}_1 , \bar{r}_2 и \mathcal{E} также лежат в одной плоскости, но на различных сторонах относительно \mathcal{E} . В этом положении \mathfrak{P} обладает максимумом, эксцентриситет имеет самое меньшее значение и плоскость траектории наиболее сильно отклонена от экваториальной плоскости. За время, в течение которого значение \mathfrak{P} при одном таком обороте испытывает дважды либрацию, направление \mathfrak{P} совершит только одно вращение, т. е. линия узлов плоскости траектории обернется один раз.

Описание движения электрического центра тяжести пути можно вывести непосредственно из уравнений (2) и (8) (для $\mathcal{H} = 0$).

Дифференцируя (8) по времени и подставляя значение \mathfrak{P} из (2), получаем:

$$\ddot{\bar{r}} = e^2 K^2 [\mathcal{E} (\mathcal{E} \bar{r})].$$

Это обозначает, что $\ddot{\bar{r}}$ всегда направлено перпендикулярно к оси поля и что $|\ddot{\bar{r}}|$ пропорционально расстоянию электрического центра тяжести $\frac{|\bar{r}\mathcal{E}|}{|\mathcal{E}|}$ к оси поля.

Таким образом электрический центр тяжести колеблется гармонически относительно оси поля (ср. § 37).

В случае наличия только одного магнитного поля, \bar{r}_1 и \bar{r}_2 вращаются вокруг оси поля в одинаковом направлении с равными угловыми скоростями

$$|w_m| = \frac{e}{2mc} |\mathfrak{H}|$$

т. е. вся система совершает равномерную прецессию (Лармор-прецессия) относительно оси поля.

Наконец, в случае действия обоих полей векторы \bar{r}_1 и \bar{r}_2 вращаются вокруг различных осей. Этим нарушается простое соотношение фаз, которое мы имели в электрическом поле между оборотами линии узлов с одной стороны и наклоном пути и эксцентрицитетом с другой.

Наступает очень сложное состояние движения.

Особенно затруднителен тот случай, когда сферы, описываемые векторами \bar{r}_1 и \bar{r}_2 , пересекают друг друга, вследствие чего при соизмеримости частот вращения векторы \bar{r}_1 и \bar{r}_2 приближаются друг к другу произвольно близко, и, значит, импульс вращения \mathfrak{H} делается произвольно малым.

Если же частота оборотов по эллипсу относится к обоим другим частотам, как отрицательные числа, то электрон подходит к ядру произвольно близко.

Такие движения мы уже в силу наших основных положений исключили.

Правда, в дальнейшем, при выводе квантовых условий, мы увидим, что такие пути можно свести адиабатически к путям, характерным для эффекта Зеемана или для явления Штарка, исследованием которых мы занимались выше.

Перейдем теперь к рассмотрению энергии возмущенного движения и к установлению стационарных состояний. Под влиянием обоих полей \mathfrak{E} и \mathfrak{H} к энергии W_0 невозмущенного движения присоединяется еще один член (3)

$$(15) \quad W_1 = e \cdot \bar{r} \mathfrak{E} + \frac{e}{2mc} \cdot \mathfrak{H} \mathfrak{H}.$$

Выражая \bar{r} и \mathfrak{H} по (11) через \bar{r}_1 и \bar{r}_2 , получаем

$$W_1 = \frac{e}{2} (\bar{r}_1 + \bar{r}_2) \mathfrak{E} + \frac{e}{4mcK} (\bar{r}_1 - \bar{r}_2) \mathfrak{H}$$

и если по (13) ввести вектора w_e и w_m , то имеем:

$$(16) \quad W_1 = \frac{1}{2K} \{ \bar{r}_1 (w_e + w_m) + \bar{r}_2 (w_e - w_m) \}.$$

Определим теперь частоты ν' и ν'' , как

$$(17) \quad \begin{aligned} \nu' &= \frac{1}{2\pi} \left| \omega_e + \omega_m \right| \\ \nu'' &= \frac{1}{2\pi} \left| \omega_e - \omega_m \right|, \end{aligned}$$

после чего энергия приводится к форме

$$(18) \quad W_1 = \nu' J' + \nu'' J'',$$

где J' и J'' имеют значения

$$\begin{aligned} J' &= \frac{1}{2} \cdot \frac{2\pi}{K} \left| \bar{r}_1 \right| \cos(\bar{r}_1, \omega_e + \omega_m) \\ J'' &= \frac{1}{2} \cdot \frac{2\pi}{K} \left| \bar{r}_2 \right| \cos(\bar{r}_2, \omega_e - \omega_m). \end{aligned}$$

Поэтому в силу (6) и (10) можно написать:

$$(19) \quad \begin{aligned} J' &= \frac{1}{2} J \cos(\bar{r}_1, \omega_e + \omega_m) \\ J'' &= \frac{1}{2} J \cos(\bar{r}_2, \omega_e - \omega_m). \end{aligned}$$

Так как ν' и ν'' в уравнении (18) постоянные, то из формы этого уравнения следует, что J' и J'' — переменные действия, сопряженные к угловым переменным

$$\begin{aligned} \omega' &= \nu' t + \delta' \\ \omega'' &= \nu'' t + \delta''. \end{aligned}$$

Итак, все условия для периодичности § 15 выполнены совершенно, следовательно, величины J' и J'' определяются квантовыми условиями

$$\begin{aligned} J' &= n' h \\ J'' &= n'' h. \end{aligned}$$

Это обозначает, в несколько измененной форме, пространственное квантование, в то время как по (19):

$$\begin{aligned} \cos(\bar{r}_1, \omega_e + \omega_m) &= 2 \frac{n'}{n} \\ \cos(\bar{r}_2, \omega_e - \omega_m) &= 2 \frac{n''}{n}. \end{aligned}$$

Квантовые числа n' и n'' , как мы видим, на этот раз ограничены интервалом $\left(-\frac{n}{2}, \frac{n}{2}\right)$. В случае исчезновения магнитного поля § появляется вырождение, так как тогда

$$\nu' = \nu'' = \nu_0.$$

Поэтому вместо J' и J'' вводится старая переменная действия $J_e = J' + J''$ и получается

$$W_1 = \nu_e \cdot J_e$$

в соответствии с прежними результатами. Совершенную аналогию мы имеем при одном только магнитном поле

$$J_m = J' - J''$$

и

$$W_1 = \nu_m \cdot J_m.$$

Если одновременно с конечным электрическим полем включить слабое магнитное поле, то оси вращения векторов \vec{r}_1 и \vec{r}_2 будут иметь почти противоположные направления. Из того факта, что при исчезающем магнитном поле сферы, описываемые векторами \vec{r}_1 и \vec{r}_2 , не могут сливаться (это означало бы при эффекте Штарка, что $\mathfrak{B} = 0$), можно сделать заключение, что они не пересекаются при слабом магнитном поле.

Однако при адиабатическом увеличении \mathfrak{E} угол раствора сохраняется, и мы, наконец, приходим к точке, где сферы встречаются. То же получается, если исходить из конечного магнитного и слабого электрического полей. Оси вращения имеют при этом почти одно направление, и сферы не пересекаются, но при адиабатическом увеличении \mathfrak{E} они в конце концов встретятся. Таким образом, мы можем траектории свести к таким, по которым электрон может подходить произвольно близко к ядру. Дать сейчас объяснение этому затруднению еще невозможно. Можно лишь предполагать, что J при рассмотренных нами здесь адиабатических изменениях не будет строго инвариантна, так как мы все время имели дело с состояниями, при которых всегда были налицо между частотами (нетождественные) соизмеримости (случайные вырождения см. § 15 и § 16).

§ 39. Проблема двух центров

Параболические координаты, в которых легко описать движение электрона в водородном атоме, происходящее под влиянием электрического поля методом разделения переменных, представляют частный случай эллиптических координат. Последние допускают разделение переменных, вообще говоря, для движения одной точки, находящейся под влиянием двух неподвижных силовых центров, притягивающих ее по закону Кулона. Удаляя один из силовых центров на бесконечность, увеличивая при этом соответствующим образом его силу, мы получаем случай эффекта Штарка; эллиптические координаты переходят при этом в параболические. Если $2c$ — расстояние двух неизменных точек F_1 и F_2 , то эллиптические координаты ξ , η точки связаны

с ее расстояниями r_1 и r_2 от этих неизменных точек посредством уравнений

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{2c} \quad r_1 = c(\xi + \eta)$$

$$(1) \quad \eta = \frac{r_1 - r_2}{2c} \quad r_2 = c(\xi - \eta).$$

Из этих уравнений очевидно, что всегда

$$(2) \quad \xi \geq 1, \quad -1 \leq \eta \leq 1$$

и что поверхности $\xi = \text{const}$ эллипсоиды вращения с большими полуосями $c\xi$ и фокусами F_1 и F_2 ; далее видно, что поверхности $\eta = \text{const}$ представляют двухсторонние гиперboloиды вращения с расстоянием вершин $2c\eta$ и теми же фокусами. Для однозначного определения точки необходимо задать третью координату, напр. азимут φ относительно прямой F_1F_2 .

Запишем уравнение выше названных поверхностей вращения в цилиндрических координатах (r, φ, z) , где F_1F_2 —ось z , а их начало делит отрезок F_1F_2 пополам. Тогда мы имеем

$$\frac{z^2}{\xi^2} + \frac{r^2}{\xi^2 - 1} = c^2$$

$$\frac{z^2}{\eta^2} - \frac{r^2}{1 - \eta^2} = c^2.$$

Из этого следуют уравнения перехода

$$z^2 = c^2 \xi^2 \eta^2$$

$$(3) \quad r^2 = c^2 (\xi^2 - 1) (1 - \eta^2).$$

Сейчас мы покажем, что „проблема двух тел“ в этих координатах допускает разделение переменных. Потенциальная энергия электрического заряда $-e$, притягивающегося двумя положительно заряженными точками, равна:

$$U = -e^2 \left(\frac{Z_1}{r_1} + \frac{Z_2}{r_2} \right),$$

следовательно, в эллиптических координатах:

$$(4) \quad U = -\frac{e^2}{c(\xi^2 - \eta^2)} [(Z_1 + Z_2)\xi - (Z_1 - Z_2)\eta].$$

Кинетическая энергия $T = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2 + \dot{z}^2)$ в силу вытекающих из (3) соотношений:

$$\dot{z} = c(\dot{\xi}\eta + \xi\dot{\eta})$$

$$\dot{r} = r \left(\frac{\dot{\xi}}{\xi^2 - 1} - \frac{\dot{\eta}}{1 - \eta^2} \right)$$

получает форму:

$$(5) \quad T = \frac{mc^2}{2} \left[(\xi^2 - \eta^2) \left(\frac{\dot{\xi}^2}{\xi^2 - 1} + \frac{\dot{\eta}^2}{1 - \eta^2} \right) + (\xi^2 - 1)(1 - \eta^2) \dot{\varphi}^2 \right].$$

Соответствующие импульсы, сопряженные с координатами ξ , η , φ , равны:

$$(6) \quad \begin{aligned} p_\xi &= mc^2 \dot{\xi} \frac{\xi^2 - \eta^2}{\xi^2 - 1} \\ p_\eta &= mc^2 \dot{\eta} \frac{\xi^2 - \eta^2}{1 - \eta^2} \\ p_\varphi &= mc^2 \dot{\varphi} (\xi^2 - 1)(1 - \eta^2). \end{aligned}$$

Выражая T через координаты и импульсы и прибавляя потенциальную энергию, находим функцию Гамильтона

$$(7) \quad \begin{aligned} H = \frac{1}{\xi^2 - \eta^2} \left\{ \frac{1}{2mc^2} \left[(\xi^2 - 1)p_\xi^2 + (1 - \eta^2)p_\eta^2 + \left(\frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right) p_\varphi^2 \right] - \right. \\ \left. - \frac{e^2}{c} [(Z_1 + Z_2)\xi - (Z_1 - Z_2)\eta] \right\} = W. \end{aligned}$$

Отсюда нетрудно заключить, что наша задача легко решается разделением переменных. Для трех импульсов находим:

$$(8) \quad \begin{aligned} p_\xi &= \sqrt{2mc^2(-W)} \frac{1}{\xi^2 - 1} \sqrt{-A - B_1\xi + C\xi^2 + B_1\xi^3 - \xi^4} \\ p_\eta &= \sqrt{2mc^2(-W)} \frac{1}{1 - \eta^2} \sqrt{-A - B_2\eta + C\eta^2 + B_2\eta^3 - \eta^4} \\ p_\varphi &= \text{const}, \end{aligned}$$

где C —произвольная постоянная и B_1, B_2 имеют значения:

$$(9) \quad \begin{aligned} A - C + 1 &= \frac{p_\varphi^2}{2mc^2(-W)} \\ B_1 &= \frac{e^2(Z_1 + Z_2)}{-cW} \\ B_2 &= \frac{e^2(Z_1 - Z_2)}{-cW}. \end{aligned}$$

Перейдем теперь к исследованию возможных типов траекторий, причем ограничимся отрицательным W и не будем учитывать отдельных предельных случаев. Не станем также вдаваться в подробности доказательств.

I. Пути, лежащие в одной плоскости с центрами¹.
 В этом случае $p_\varphi = 0$, следовательно, $A - C + 1 = 0$ и $\xi = 1$, $\eta = \pm 1$ представляют нулевые точки подрадикальных выражений в (8). Будем отличать следующие случаи:

1. Подрадикальное выражение p_ξ для $\xi > 1$, вначале положительно, затем ξ в пределах $\xi = 1$ и $\xi = \xi_{\max}$ испытывает либрацию.

а) Подрадикальное выражение p_η во всем интервале $(-1, 1)$ положительно. Путь находится в пределах эллипса $\xi = \xi_{\max}$ (рис. 33).

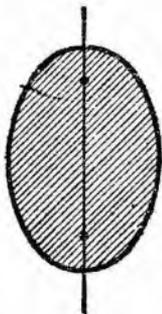


Рис. 33.

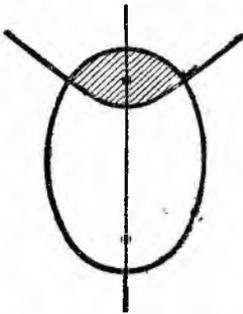


Рис. 34.

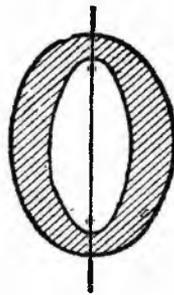


Рис. 35.

б) Подрадикальное выражение для p_η обладает в интервале $(-1, 1)$ одним нулевым положением. Тогда траектория располагается в некотором двухугольнике, ограниченном эллипсом $\xi = \xi_{\max}$ и гиперболой $\eta = \text{const}$ (рис. 34).

Случай наличия в $(-1, 1)$ дальнейших двух нулевых положений здесь не имеет места.

2. Подрадикальное выражение при p_ξ для $\xi > 1$ вначале отрицательное, а затем принимает в интервале (ξ_{\min}, ξ_{\max}) положительное значение; тогда ξ испытывает в этом интервале либрацию.

Подрадикальное выражение p_η в этом случае должно быть положительным на всем интервале $(-1, 1)$. Кривая находится между двумя эллипсами $\xi = \xi_{\min}$ и $\xi = \xi_{\max}$. (рис. 35).

II. Пути, не лежащие в одной плоскости с центрами².

Подрадикальное выражение при p_ξ в лучшем случае положительно в интервале (ξ_{\min}, ξ_{\max}) , не достигающем $\xi = 1$. Подрадикальное выражение для p_η также точно при $\eta = \pm 1$ отрицательное; в интервале $(-1, +1)$ оно может иметь две или четыре нулевые точки. Наконец p_φ отлично от нуля и φ вращается вокруг линии соединения центров (рис. 36, 37).

¹ Подробное излож. см. С. L. Charlier, Die Mechanik des Himmels, Bd. 1. Leipzig, 1902, III, § 1 (S. 122).

² См. V. Pauli jr., Ann. d. Physik, Bd. 68, S. 177, 1922, II, § 6.

Во всех случаях, где вообще возможны движения, она движется в кольце между двумя гиперboloидами вращения и двумя эллипсоидами вращения, ось которых проходит через центры (рис. 36, 37).

В случае кратных корней гиперboloиды или эллипсоиды могут совпадать; не исключена также возможность наступления ограниченных движений.

Описанные здесь области заполняются без пробелов, если движение не имеет совершенно периодического характера. В обоих случаях I, 1 а и б движущаяся точка подходит к силовым центрам произвольно близко.

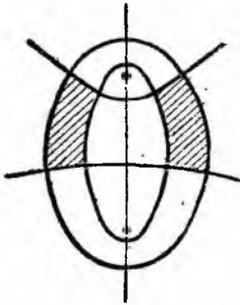


Рис. 36.

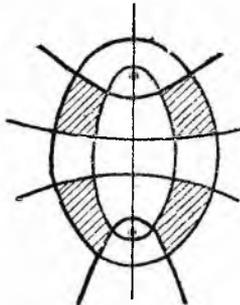


Рис. 37.

Паули¹ и Ниссен² попытались применить эту проблему двух тел к вычислению положительного иона водородной молекулы. Он состоит из двух ядер с зарядами $+e$ (следовательно $Z_1 = Z_2 = 1$) и одного электрона. Вследствие большой массы ядра в первом приближении можно движением его прене-

бречь. Поэтому первый шаг состоит в вычислении движения электронов при произвольном расстоянии от ядра; затем расстояние до ядра определяется так, чтобы при условии постоянства переменных действия движения электронов ядро находилось в устойчивом равновесии. При этом оказалось, что этими условиями однозначно определяется конфигурация минимальной энергии, т. е. нормальное состояние (тип на рис. 36, при равнозаряженных ядрах картина симметрична). Для нее можно вычислить не только значение энергии, но и колебания ядра, возникающие во время возмущений. Но опыт показал, что значения, полученные этим путем, не соответствуют результатам измерений напряжений ионизации и возбуждения. На этом основании мы не станем подробнее останавливаться на этой модели H_2^+ . Где лежит корень неправильности теоретического вывода, пока еще не ясно. В дальнейшем мы увидим, что исследование атомных проблем посредством классической механики всегда приводит к неправильным результатам в тех случаях, когда мы имеем дело с большим числом электронов, чем в проблемах трех или многих тел. Вероятно, и здесь на основании малых отношений электронных и ядерных масс нельзя искусственно сводить проблемы многих тел к проблеме одного тела.

¹ W. Pauli, loc. cit.

² K. F. Niessen, loc. cit.

ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЯ

§ 40. Значение теории возмущения для атомной механики

Возвращаясь к рассмотренным нами в предыдущих параграфах моделям атомов, мы замечаем, что каждый раз приходилось здесь иметь дело с движением одного электрона. Результат нашего метода показал нам его состоятельность (он состоял в описании движений по законам классической механики и отборе стационарных движений посредством квантовых условий). Теперь перед нами возникает задача исследования *свойств атомов, обладающих множеством электронов*. Эту задачу мы будем решать аналогичным путем, а именно: решив сначала проблему многих тел, приступим к установлению квантовых условий. Известно, какие затруднения представляет уже в астрономии проблема трех тел; здесь же обстоятельства складываются еще более неблагоприятно. Это объясняется тем, что в небесной механике возмущающие силы взаимодействующих планет крайне малы по сравнению с притяжением каждой из них солнцем, в то время как в атомной механике сила отталкивания двух электронов того же порядка, что и сила притяжения их ядром. Далее, в астрономии при вычислении движения оперируют с временем порядка двух сотен или тысяч лет (периоды), в то время как в атомной теории имеют дело только с многопериодическими движениями, процессы протекания которых для любого времени можно представить в виде ряда Фурье. Ввиду наличия больших аналитических трудностей, может сложиться мнение, что таким путем невозможно вообще хотя бы и сколько-нибудь пролить свет на структуру атомов периодической системы. Но цель исследований этой главы будет состоять в том, чтобы показать, что эти затруднения не являются решающими затруднениями. Наоборот, было бы очень странно предполагать, что природа прячет себя от человеческого познания именно за аналитическими трудностями проблемы многих тел. Атомная механика преодолет эти недостатки, возникающие вследствие равного порядка действующих сил, благодаря ее отличию от небесной механики, а именно в силу требуемого квантовыми условиями ограничения возможностей движений. Развивая систематически теорию возмущения, мы покажем, что именно простейшие типы путей наиболее достопримечательные в квантовом

отношении, в то время как в астрономии они исключаются из рассмотрения. Таким образом, у нас есть возможность исследовать все атомы периодической системы в том порядке, как они в ней расположены. Так именно и пытались исследовать с помощью вычисления возмущений сперва самый простой атом гелия, состоящий из одного ядра и двух электронов, а затем следующий и т. д.

Но успех был всегда отрицательный; отклонения вычисленных данных от найденных экспериментально были настолько больше, что трудно было эти отклонения объяснить неточностью постановки опыта. Следовательно, здесь вскрывается принципиальная несостоятельность основных положений нашей атомной механики.

Еще тогда, когда мы устанавливали эти основные положения (§ 16), мы указали на их провизорный характер; он обнаружился, в первую очередь, в том, что теория вводила величины напр., частоты вращений, расстояния и т. д., которые, по всей вероятности, не могут быть наблюдаемы. Далее, явления дисперсии показали, что система не вступает в резонанс с внешним переменным электрическим полем при частоте ($\tau\nu$), вычисленной по классической механике, но что она подчиняется в этом отношении частотам ν , вычисленным квантотеоретическим путем и соответствующим квантовым скачкам. Наконец, в процессе наших изысканий мы часто встречались с такими случаями (экспериментально установленными), где наши основные теоремы оказывались непригодными, напр., появление „половинных“ квантовых чисел, явление мультиплетов, эффект Зеемана и др. Поэтому мы будем рассматривать изложенную здесь атомную механику только, как первый шаг к окончательному изложению, шаг, исключаяющий постепенно все неверные представления и способствующий приближению к истине. Для этого необходимо действительно пройти до конца намеченный путь и проследить, к чему приводит последовательное применение классической механики совместно с квантовыми условиями. По этой причине мы приводили здесь подробное изложение теории возмущения, охватывающей все квантотеоретические допустимые случаи; ниже мы покажем несостоятельность этой теории при исследовании гелия.

Мы надеемся, что этот труд не будет напрасным; мы полагаем, что, благодаря этому широкому изложению теории возмущения, наряду с отрицательными результатами будет положено основание для истинной квантовой теории, которая может объяснить связь совокупности электронов¹.

¹ Первые применения теории возмущения в атомной механике мы находим в следующих работах: N. Bohr, Quantum Theory of Line—Spectra, Part I, II, III, Copenhagen 1918. и 1922.

N. Born u. E. Brody, Zeitschr. f. Physik, Bd. 6, 1921.

P. S. Epstein, Zeitschr. f. Physik, Bd. 8, S. 211, 305, 1922; Bd. 9, S. 92, 1922.

§ 41. Возмущение невырожденной системы

Уже проблема трех тел, а тем более проблема многих тел принадлежат к таким задачам механики, решить которые невозможно с помощью разделения переменных; и вообще говоря, решаются они трудно. В таких случаях пользуются методом последовательного приближения. Этот метод применим, если в функцию Гамильтона можно ввести параметр λ так, что она для $\lambda=0$ переходит в функцию Гамильтона H_0 некоторой проблемы, решаемой способом разделения переменных. Кроме того, ее можно развернуть в ряд

$$(1) \quad H = H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \dots,$$

сходящийся для достаточно большого интервала значений координат и импульсов.

Проблемами этого типа занимается небесная механика, пользуясь при этом приводящими к решению методами, носящими общее название теории возмущения. Дополнительный член $\lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \dots$ можно рассматривать, как член, обусловленный „возбуждением“ движения, определяющегося членом H_0 . Квантовая теория рассматривает многопериодические решения проблемы движений. Методы, которыми мы в дальнейшем будем пользоваться для решения этих проблем, в основном будут являться методами, изложенными подробно Пуанкаре в его работе „Méthodes nouvelles de la mécanique céleste“, 3 тома, Париж, 1892—99).

Под решением мы понимаем здесь, как всегда, нахождение функции действия S , дающей канонические преобразования

$$p_k = \frac{\partial S}{\partial q_k}, \quad w_k = \frac{\partial S}{\partial J_k},$$

что сводит первоначальные координаты и импульсы к угловым переменным и переменным действия. Предположим, что проблема *невозмущенного движения* решена, и далее допустим, что это движение является невырожденным. Таким образом мы предполагаем, что между частотами невозмущенного движения не существует никаких целочисленных соотношений формы

$$(2) \quad (\nu^0 \tau) = \nu_1^0 \tau_1 + \dots + \nu_f^0 \tau_f = 0$$

ни тождественно между переменными действия J_k^0 , ни для частных значений J_k^0 , характеризующих исходное движение.

Введем теперь угловые переменные и переменные действия w_k^0, J_k^0 невозмущенного движения, как определяющие элементы в функции Гамильтона возмущенной системы. Они принимаются здесь уже не в качестве угловых переменных и пере-

менных действия, а как канонические переменные. Более того, из канонических уравнений

$$\dot{J}_k^0 = -\frac{\partial H}{\partial \omega_k^0}, \quad \dot{\omega}_k^0 = \frac{\partial H}{\partial J_k^0}$$

непосредственно видно, что J_k^0 зависят от времени и что ω_k^0 больше не являются линейными функциями времени. Для $\lambda=0$, H переходит в функцию Гамильтона H_0 невозмущенной системы, зависящую только от J_k^0 :

$$H_0(J_1^0, J_2^0, \dots).$$

Угловые переменные и переменные действия возмущенной системы для $\lambda=0$ так же точно переходят в таковые невозмущенной системы.

Для того, чтобы их отыскать, определим производящую функцию канонических преобразований $S(\omega', J)$

$$(3) \quad J_k^0 = \frac{\partial S}{\partial \omega_k^0} \quad \omega_k = \frac{\partial S}{\partial J_k}.$$

переводящих переменные ω^0, J^0 в новые переменные ω, J . При этом необходимо выполнение следующих трех условий (ср. § 15):

(A) координаты положения системы суть периодические функции ω_k с простым периодом 1,

(B) H переходит в функцию W , зависящую только от J_k .

(C) $S^* = S - \sum_k \omega_k J_k$ периодична относительно ω_k с периодом 1.

Следовательно, прямоугольные координаты системы представляют функций ω_k^0 и ω_k , т. е. периодный параллелепипед ω_k^0 -пространства отображается в такой же ω_k -пространства. Если не принимать во внимание произвольного целочисленного линейного взаимного преобразования ω_k с детерминантом ± 1 , то:

(4) $\omega_k = \omega_k^0 +$ периодическая функция ω_k^0 (периода 1).

Из этого и из (C) мы можем сделать заключение, что и $S - \sum_k \omega_k^0 J_k$ — также периодическая функция ω_k^0 с периодом 1.

Наоборот, полагая $S - \sum_k \omega_k^0 J_k$ периодической функцией относительно ω_k^0 с простым периодом 1, из

$$\omega_k = \frac{\partial S}{\partial J_k}$$

следует уравнение (4), а значит и периодичность S^* . Ввиду того что координаты положения системы мы заранее задавали, как периодические функции ω_k^0 , то они будут также периодическими функциями ω_k . Следовательно, имеют место условия (A) и (C).

Развернем искомую функцию S также по λ

$$(5) \quad S = S_0 + \lambda S_1 + \lambda^2 S_2 + \dots$$

При этом S_0 является производящей функцией тождественного преобразования, следовательно (ср. § 7) имеет вид

$$(6) \quad S_0 = \sum_k \omega_k^0 J_k.$$

и S_1, S_2, \dots периодические относительно ω_k^0 .

Наоборот, любая функция S , обладающая этими свойствами, приводит к переменным, удовлетворяющим условиям (А) и (С). Подставим разложение S (5) в уравнение Гамильтона-Якоби возмущенного движения

$$(7) \quad H_0 \left(\frac{\partial S}{\partial \omega^0} \right) + \lambda H_1 \left(\omega^0, \frac{\partial S}{\partial \omega^0} \right) + \lambda^2 H_2 \left(\omega^0, \frac{\partial S}{\partial \omega^0} \right) + \dots = W(J)$$

и развернем также W по λ :

$$W = W_0(J) + \lambda W_1(J) + \lambda^2 W_2(J) + \dots$$

Сравнение коэффициентов равных степеней λ дает некоторое число дифференциальных уравнений.

Во-первых получаем

$$(8) \quad H_0(J) = W_0(J),$$

т. е. W_0 получается из энергии невозмущенного движения, если заменить J_k^0 на J_k .

Мы будем называть W_0 нулевым приближением энергии.

Уравнение для первого приближения мы получаем, уравнивая множители при λ .

$$(9) \quad \sum_k \frac{\partial H_0}{\partial J_k} \frac{\partial S_1}{\partial \omega_k^0} + H_1(\omega^0, J) = W_1(J),$$

где $H_0(J)$ и $H_1(\omega^0, J)$ нужно понимать так, что в $H_0(J^0)$ и $H_1(\omega^0, J^0)$ при неизменной форме функции J^0 заменено на J . Из этого уравнения можно определить обе неизвестные функции W_1 и S_1 .

Ввиду того, что S_1 должна быть периодическая относительно ω_k^0 , то среднее значение суммы (9), распространенной на единичный куб ω^0 -пространства или по невозмущенному движению во времени, равно 0. Тогда из (9) следует

$$(10) \quad W_1(J) = \overline{H_1(\omega^0, J)},$$

где H_1 также усреднено по временному изменению невозмущенного движения. Таким образом, мы имеем для W_1 выражение,

полученное из вычислений вековых возмущений, хотя здесь были сделаны совершенно другие допущения, а именно, что невозбужденное движение не есть вырожденное. Здесь мы также можем высказать следующую теорему: *энергия возмущенного движения в первом приближении равна энергии невозбужденного движения, увеличенной на среднее по времени значение первого члена функции возмущения по невозбужденному движению.* Итак, для определения энергии в этом приближении достаточно только знание невозмущенного движения.

После вычисления $W_1(J)$ для S_1 мы имеем уравнение

$$(11) \quad \sum_k \frac{\partial H_0}{\partial J_k} \frac{\partial S_1}{\partial \omega_k^0} = -\tilde{H}_1,$$

где знак \sim над H_1 поставлен для того, чтобы не путать этой функции с ее средним значением

$$\bar{H}_1 = H_1 - \bar{H}_1.$$

\tilde{H}_1 мы будем сокращенно называть „периодической частью“ H_1 . Ее можно записать в виде ряда Фурье с постоянными членами (что помечено индексом при знаке суммы).

$$\tilde{H}_1 = \sum_{\tau} A_{\tau}(J) e^{2\pi i (\tau \omega^0)}.$$

Если представить S_1 также в виде ряда Фурье

$$S_1 = \sum_{\tau} B_{\tau}(J) e^{2\pi i (\tau \omega^0)},$$

то неизвестные коэффициенты $B_{\tau}(J)$ можно выразить из (11) через известные $A_{\tau}(J)$. Тогда получается

$$2\pi i (y^0 \tau) B_{\tau}(J) = A_{\tau}(J),$$

где мы положили

$$(12) \quad \frac{\partial H_0}{\partial J_k} = v_k^0(J).$$

Следовательно, $v_k^0(J)$ из частот $v_k^0(J^0)$ получается благодаря тому, что вместо J_k^0 мы подставили J_k .

Так мы получаем решение (11)

$$(13) \quad S_1 = \sum_{\tau} \frac{1}{2\pi i (\tau y^0)} A_{\tau} e^{2\pi i (\tau \omega^0)}.$$

При этом здесь не исключена возможность появления произвольной функции, зависящей только от J_k . Для угловых переменных движения в нашем приближении мы получаем

$$(14) \quad \omega_k = \omega_k^0 + \lambda \frac{\partial S_1(\omega^0 J)}{\partial J_k},$$

из чего находим ω_k^0 , как функции времени. На невозмущенное движение накладываются малые периодические колебания, амплитуды которых — величины порядка λ , следовательно пропорциональны возмущенным силам, между тем как частоты, от которых невозмущенное движение отклоняется мало, равны

$$(15) \quad \nu_k = \nu_k^0 + \lambda \frac{\partial \bar{H}_1}{\partial J_k}.$$

Для J_k^0 мы имеем

$$(16) \quad J_k^0 = J_k + \lambda \frac{\partial S_1(\omega^0 J)}{\partial \omega_k^0}$$

т. е. и постоянные J_k^0 в невозбужденном движении испытывают малые колебания с амплитудами величин порядка λ . *Такие называемые вековые возмущения отсутствуют*, т. е. изменения постоянных в невозмущенном движении имеют порядок их собственных величин, что мы имели в случае вырождения невозмущенного движения (ср. § 18).

Нужно отметить, что предположение невырожденного характера невозмущенного движения является необходимым допущением, в противном случае выражение (13) не имело бы никакого смысла, так как некоторые из знаменателей (τ_k^0) исчезали бы. Но мы видим далее, что и при отсутствии такого вырождения знаменатели могут быть бесконечно малыми, если только выбрать соответствующим образом числа $\tau_1 \dots \tau_f$. Это возможно бесконечно часто, если τ_k изменяются от $-\infty$ до ∞ . Этим самым ставится вопрос о сходимости ряда Фурье (13), но к нему мы вернемся еще в конце параграфа, а теперь будем продолжать пока формально-приближенное исследование.

Из (7) посредством сравнения коэффициентов получают дальнейшие дифференциальные уравнения, из которых мы приведем здесь второе (коэффициент при λ^2) и n -тое (коэффициент при λ^n):

$$(17) \quad \sum_k \frac{\partial H_0}{\partial J_k} \frac{\partial S_2}{\partial \omega_k^0} + \sum_{k,j} \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_k \partial J_j} \cdot \frac{\partial S_1}{\partial \omega_k^0} \frac{\partial S_1}{\partial \omega_j^0} +$$

$$+ \sum_k \frac{\partial H_1}{\partial J_k} \frac{\partial S_1}{\partial \omega_k^0} + H_2 = W_2(J),$$

$$\sum_k \frac{\partial H_0}{\partial J_k} \frac{\partial S_n}{\partial \omega_k^0} + \sum_{k,j} \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_k \partial J_j} \sum_{p+q=n} \frac{\partial S_p}{\partial \omega_k^0} \frac{\partial S_q}{\partial \omega_j^0} +$$

$$+ \sum_{k,j,l} \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 H_0}{\partial J_k \partial J_j \partial J_l} \sum_{p+q+r=n} \frac{\partial S_p}{\partial \omega_k^0} \frac{\partial S_q}{\partial \omega_j^0} \frac{\partial S_r}{\partial \omega_l^0}$$

$$\begin{aligned}
 (18) \quad & + \dots + \sum_{k \dots k_n} \frac{1}{n!} \frac{\partial^n H_0}{\partial J_{k_1} \dots \partial J_{k_n}} \frac{\partial S_1}{\partial \omega_{k_1}^0} \dots \frac{\partial S_n}{\partial \omega_{k_n}^0} + \\
 & + \sum_k \frac{\partial H_1}{\partial J_k} \frac{\partial S_{n-1}}{\partial \omega_k^0} + \dots \\
 & + \sum_{k_1 \dots k_{n-1}} \frac{1}{(n-1)!} \frac{\partial^{n-1} H_1}{\partial J_{k_1} \dots \partial J_{k_{n-1}}} \frac{\partial S_1}{\partial \omega_{k_1}^0} \dots \frac{\partial S_{n-1}}{\partial \omega_{k_{n-1}}^0} + \dots \\
 & + \sum_k \frac{\partial H_{n-1}}{\partial J_k} \frac{\partial S_1}{\partial \omega_k^0} + H_n = W_n(J).
 \end{aligned}$$

Все уравнения можно записать в форме

$$(19) \quad \sum_k \frac{\partial H_0}{\partial J_k} \frac{\partial S_n}{\partial \omega_k^0} = W_n(J) - \Phi_n(\omega^0 J),$$

где Φ_n — известная функция, периодическая относительно ω^0 и S_n и W_n — искомые функции.

Поступая здесь так же, как мы делали и прежде — усредняя по изменению невозмущенного движения во времени, мы имеем

$$(20) \quad W_n(J) = \overline{\Phi_n(\omega^0 J)}$$

$$(21) \quad \sum_k \nu_k^0(J) \frac{\partial S_n}{\partial \omega_k^0} = -\tilde{\Phi}_n$$

где $\tilde{\Phi}_n$ обозначает снова „периодическую часть“ функции Φ_n . Если написать и здесь правую сторону в виде ряда Фурье

$$\tilde{\Phi}_n = \sum_{\tau} A_{\tau}(J) e^{2\pi i (\tau \omega^0)},$$

в котором нет ни одного постоянного члена, то интегрирование (21) дает

$$(22) \quad S_n = \sum_{\tau} \frac{1}{2\pi i} \frac{A_{\tau}}{(\tau \nu^0)} e^{2\pi i (\tau \omega^0)}.$$

Этим и решается формально поставленная задача. Для того, чтобы точнее изучить наш метод исследования, проведем вычисления, выражая W_2 через коэффициент ряда Фурье для функции возмущения. По (13) имеем

$$S_1 = \sum_{\tau} \frac{1}{2\pi i} \frac{A_{\tau}}{(\tau \nu^0)} e^{2\pi i (\tau \omega^0)},$$

где A_τ — коэффициенты ряда Фурье для H_1 и член $\tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_j = 0$ отсутствует. Уравнение (17) запишется теперь следующим образом:

$$\sum_k v_k^0 \frac{\partial S_2}{\partial \omega_k^0} + \sum_{k,j} \frac{1}{2!} \frac{\partial v_j^0}{\partial J_k} \sum_\tau \sum_\sigma \tau_k \sigma_j A_\tau A_\sigma \frac{e^{2\pi i(\tau+\sigma, \omega^0)}}{(\tau\nu^0)(\sigma\nu^0)} + \\ + \sum_k \sum_\tau \sum_\sigma \frac{\partial A_\tau}{\partial J_k} \frac{\sigma_k A_\sigma}{(\sigma\nu^0)^2} e^{2\pi i(\tau+\sigma, \omega^0)} + H_2 = W_2.$$

Усредняя, получаем W_2

$$\frac{1}{2} \sum_{k,j} \frac{\partial v_j^0}{\partial J_k} \sum_\tau \tau_k \tau_j \frac{A_\tau A_{-\tau}}{(\tau\nu^0)^2} - \sum_k \sum_\tau \frac{\partial A_\tau}{\partial J_k} \frac{\tau_k A_{-\tau}}{(\tau\nu^0)} + \bar{H}_2 = W_2,$$

вследствие чего можно написать

$$(23) \quad W_2 = \bar{H}_2 - \frac{1}{2} \sum_\tau \sum_k \tau_k \frac{\partial}{\partial J_k} \left(\frac{|A_\tau|^2}{(\tau\nu^0)} \right)$$

или (что то же самое, случай $(\tau\nu^0) = 0$ исключается)

$$(24) \quad W_2 = \bar{H}_2 - \sum_{(\tau\nu^0) > 0} \sum_k \tau_k \frac{\partial}{\partial J_k} \left(\frac{|A_\tau|^2}{(\tau\nu^0)} \right).$$

Перейдем к вопросу о сходимости полученных этим путем рядов.

Первым делом нужно решить, нарушает ли сходимость ряда факт малости знаменателей $(\tau\nu^0)$ или это компенсируется такой же малостью числителей. Брунс¹ показал, что решение этого вопроса вполне зависит от теоретического характера отношения частот $\nu_1^0 : \nu_2^0 : \dots : \nu_f^0$. Он установил следующее положение: *те значения периодов ν_k^0 , для которых ряды абсолютно сходятся, и те значения, для которых ни один из отдельных членов ряда не равен нулю, располагаются произвольно плотно.* Если ν_k^0 будут функции J_k , то из этого следует, что функция S , построенная по нашему методу, не является непрерывной функцией J_k . Но так как, с другой стороны, эта непрерывность должна всегда предполагаться для того, чтобы уравнения Гамильтона удовлетворялись в силу (3) и $J_k = \text{const}$, $\omega_k = \frac{\partial H}{\partial J_k} t + \text{const}$, то отсюда

¹ Н. Брунс, Astr. Nachr., Bd. 109, S. 215, 1884; C. L. Charlier, Mechanik des Himmels, Bd. 2, S. 307, Leipzig, 1907.

следует, что наши ряды не обязательно должны описывать совершенно точно движение даже и тогда, когда они непосредственно сходятся. Эти результаты исследований Бруна были дополнены работами Пуанкаре¹.

Такие дополнения выразились в следующем:

Исключая некоторые частные случаи, даже и при условии малости функции возмущения, вообще говоря, невозможно строго описать движение во времени возмущенной системы посредством f -кратных сходящихся рядов Фурье, и также нельзя вводить постоянные во времени величины J_k , служащие для определения квантовых траекторий.

По этой причине нам не удалось до сих пор доказать устойчивость системы планет, т. е. доказать, что взаимные расстояния планет и их расстояние от солнца остаются всегда в пределах конечных неизменных границ и тогда, когда мы оперируем с бесконечно длинными промежутками времени.

Хотя в нашем приближенном способе вычислений мы и не пользуемся сходящимися, строго говоря, рядами, однако, этот метод в небесной механике стал очень распространенным.

Если пользоваться ими с нужной для нас точностью, т. е. останавливаться на соответствующем для нас члене, то с помощью их можно описать достаточно точно движение возмущенной системы, хотя и не для произвольно больших промежутков времени, но практически очень продолжительных.

Уже из этого видно, что таким путем невозможно обосновать факта абсолютной устойчивости атома. Но мы не станем останавливаться на этих затруднениях и в качестве опыта произведем вычисление энергии с той целью, чтобы проверить, сходятся ли и здесь результаты вычислений с данными опыта, как это имело место в небесной механике.

§ 42. Применение к агармоничному осциллятору

В случае только одной степени свободы можно всегда найти решение уравнений движения с помощью квадратуры (ср. § 9); но часто это достигается простым методом приближенного вычисления, рассмотренным в § 41.

Возьмем в качестве примера исследованный уже нами элементарным способом агармонический линейный осциллятор при условии малого отклонения от гармоничности. Его функция Гамильтона имеет форму:

$$(1) \quad H = H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \dots,$$

¹ H. Poincaré, Méthodes nouvelles de la mécanique céleste, Paris, 1892—99, Bd, I, Kap. V.

где

$$H_0 = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{m}{2} \omega^0{}^2 q^2$$

(2)

$$H_1 = a q^3$$

$$H_2 = b q^4.$$

Угловые переменные и переменные действия гармонического осциллятора невозмущенного движения мы получаем (ср. § 7) с помощью канонических преобразований при наличии производящей функции

$$V(q, \omega^0) = \frac{m}{2} \omega^0{}^2 q^2 \operatorname{ctg} 2\pi \omega^0$$

посредством уравнений

$$q = \sqrt{\frac{J_0}{\pi \omega^0 m}} \sin 2\pi \omega^0; \quad p = \sqrt{\frac{\omega^0 m J_0}{\pi}} \cos 2\pi \omega^0.$$

Выражая H через ω^0 и J^0 , имеем:

$$(3) \quad \begin{aligned} H_0 &= \nu^0 J^0 \dots \dots \dots (2\pi \nu^0 = \omega^0) \\ H_1 &= a \sqrt{\frac{J^0{}^3}{\pi \omega^0 m}} \sin^3 2\pi \omega^0 \\ H_2 &= b \left(\frac{J^0}{\pi \omega^0 m} \right)^2 \sin^4 2\pi \omega^0. \\ &\dots \dots \dots \end{aligned}$$

Теперь определим $W_1(J)$ и $\frac{\partial S_1}{\partial \omega^0}$ из уравнения (9) § 41, а именно:

$$(4) \quad W_1 = H_1 = 0$$

$$(5) \quad \frac{\partial S_1}{\partial \omega^0} = -\frac{a}{\nu^0} \sqrt{\frac{J^0{}^3}{\pi \omega^0 m}} \sin^3 2\pi \omega^0.$$

Отклонение от гармонической связи по виду энергии установить нельзя, но зато движение получает дополнительный член, обусловленный наличием S_1

Чтобы получить дополнительную энергию, продолжаем наши вычисления.

Из уравнения (17) § 41 мы находим

$$\nu^0 \frac{\partial S_2}{\partial \omega^0} + \frac{\partial H_1}{\partial J} \frac{\partial S_1}{\partial \omega^0} + H_2 = W_2$$

$$W_2 = \frac{\partial H_1}{\partial J} \frac{\partial S_1}{\partial \omega^0} = \bar{H}_2.$$

Вычисления дают

$$(6) \quad W_2 = -\frac{15}{4} a^2 \frac{J^2}{(2\pi)^6 \nu^4 m^3} + \frac{3}{2} b \frac{J^2}{(2\pi)^4 \nu^2 m^2}.$$

Член пропорциональности a^2 вполне отвечает нашим прежним результатам (9) § 12.

Из (5) мы можем также вычислить отклонения влияния от гармонической связи. Получаем

$$(7) \quad S_1 = \frac{a\sqrt{2}J^3}{(2\pi)^4 \sqrt{\nu^6} \sqrt{m^3}} \left[\frac{1}{3} \sin^2 2\pi\omega^0 \cos 2\pi\omega^0 + \frac{2}{3} \cos 2\pi\omega^0 \right]$$

и

$$\omega = \frac{\partial S}{\partial J} = \omega^0 + \frac{\lambda a \sqrt{2} J}{(2\pi)^4 \sqrt{\nu^6} \sqrt{m^3}} (\sin^2 2\pi\omega^0 \cos 2\pi\omega^0 - 2 \cos 2\pi\omega^0),$$

$$J^0 = \frac{\partial S}{\partial \omega^0} = J - \frac{\lambda a}{\nu^0} \sqrt{\frac{J}{2\pi^2 \nu^0 m}} \sin^3 2\pi\omega^0.$$

Решая первое уравнение относительно ω^0 и делая подстановку значений ω^0 , J^0 в уравнение

$$q = \sqrt{\frac{J^0}{2\pi^2 \nu^0 m}} \sin 2\pi\omega^0$$

получаем посредством элементарных вычислений результат (11) § 12:

$$(8) \quad q = \sqrt{\frac{J}{2\pi^2 \nu^0 m}} \sin 2\pi\omega - \lambda a \frac{J}{(2\pi)^4 \nu^0 m^2} (3 + \cos 4\pi\omega).$$

В качестве более сложного примера приведем еще вычисления пространственного гармонического осциллятора или любой системы связанных осцилляторов¹. Функция Гамильтона для него запишется:

$$(9) \quad H = H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \dots,$$

$$H_0 = \sum_{k=1}^f \left(\frac{1}{2m} p_k^2 + \frac{m}{2} \omega_k^2 q_k^2 \right)$$

где

$$(10) \quad H_1 = \sum_k a_k q_k^3 + \sum_{kj} a_{kj} q_k^2 q_j + \sum_{kjl} a_{kjl} q_k q_j q_l$$

¹ М. Born и E. Brody, Zettschr. f. Physik, Bd. 6, S. 140, 1921.

$$H_2 = \sum_k b_k q_k^4 + \sum_{kj} (b_{kj} q_k^2 q_j^2 + b_{kj}' q_k^3 q_j) + \\ + \sum_{kjl} b_{kjl} q_k^2 q_j q_l + \sum_{kjl m} b_{kjl m} q_k q_j q_l q_m.$$

При этом необходимо сделать оговорку, что различные индексы обозначают различные числа $1, 2, \dots, f$.

Само собой разумеется, коэффициенты обладают теми же свойствами симметрии, что и произведения q .

Будем считать, что v_k^0 несоизмеримы.

Введем первым долгом угловые переменные и переменные действия ω^0, J^0 ; тогда

$$H_0 = \sum_{k=1} v_k^0 J_k^0$$

и для H_1, H_2 полагается

$$q_k = Q_k \sin \varphi_k \quad (Q_k = \sqrt{\frac{J_k^0}{\pi \omega_k^0 m}}, \quad \varphi_k = 2\pi \omega_k^0 t).$$

В виду того, что H_1 полином нечетного порядка q_k , имеем

$$(11) \quad W_1 = \bar{H}_1 = 0.$$

Чтобы вычислить W_2 , необходимо отыскать коэффициент ряда Фурье A_τ от H_1 .

Пользуясь тождеством

$$4 \sin \alpha \sin \beta \sin \gamma = -\sin(\alpha + \beta + \gamma) + \sin(-\alpha + \beta + \gamma) + \sin(\alpha - \beta + \gamma) + \\ + \sin(\alpha + \beta - \gamma),$$

преобразуем H_1 в ряд Фурье. Итак получаем

$$(12) \quad H_1 = \frac{1}{4} \sum_k a_k Q_k^3 (-\sin 3\varphi_k + 3 \sin \varphi_k) + \\ + \frac{1}{4} \sum_{kj} a_{kj} Q_k^2 Q_j [-\sin(2\varphi_k + \varphi_j) + 2 \sin \varphi_j + \sin(2\varphi_k - \varphi_j)] + \\ + \frac{1}{4} \sum_{kjl} a_{kjl} Q_k Q_j Q_l [-\sin(\varphi_k + \varphi_j + \varphi_l) + 3 \sin(\varphi_k + \varphi_j - \varphi_l)].$$

Располагая затем это выражение рядом Фурье, получаем

$$(13) \quad H_1 = \sum B_\tau \sin(\tau\varphi) = \sum A_\tau e^{i\tau\varphi},$$

где

$$(14) \quad A_\tau = \frac{1}{2i} (B_\tau - B_{-\tau}).$$

Окончательно для коэффициентов получаем

$$B_\tau = \begin{cases} \frac{3}{4} a_k Q_k^3 + \frac{1}{2} \sum_j a_{jk} Q_j^2 Q_k & (\tau_k=1, \\ & \text{остальные } \tau \text{ равны } 0), \\ -\frac{1}{4} a_k Q_k^3 & (\tau_k=3, \\ & \text{остальные } \tau \text{ равны } 0) \\ -\frac{1}{4} a_{kj} Q_k^2 Q_j & (\tau_k=2, \tau_j=1, \\ & \text{остальные } \tau \text{ равны } 0) \\ \frac{1}{4} a_{kj} Q_k^2 Q_j & (\tau_k=2, \tau_j=-1, \\ & \text{остальные } \tau \text{ равны } 0) \\ -\frac{3}{2} a_{kjl} Q_k Q_j Q_l & (\tau_k=\tau_j=\tau_l=1, \\ & \text{остальные } \tau \text{ равны } 0), \\ \frac{3}{2} a_{kjl} Q_k Q_j Q_l & (\tau_k=\tau_j=1, \tau_l=-1, \\ & \text{остальные } \tau \text{ равны } 0) \\ 0 & (\text{во всех остальных случаях}). \end{cases}$$

Из

$$|A_\tau|^2 = A_\tau A_{-\tau} = \frac{1}{4} (B_\tau - B_{-\tau})^2 \text{ имеем:}$$

$$(15) \quad |A_\tau|^2 = \begin{cases} A_k = \frac{1}{64} (3a_k Q_k^3 + 2 \sum_j a_{jk} Q_j^2 Q_k)^2 & (|\tau_k|=1, \\ & \text{все остальные } \tau \text{ равны } 0) \\ A_k' = \frac{1}{64} a_k^2 Q_k^6 & (|\tau_k|=3, \\ & \text{все остальные } \tau \text{ равны } 0) \\ A_{kj} = \frac{1}{64} a_{kj}^2 Q_k^4 Q_j^2 & (|\tau_k|=2, |\tau_j|=1, \\ & \text{все остальные } \tau \text{ равны } 0), \\ A_{kjl} = \frac{9}{16} a_{kjl}^2 Q_k^2 Q_j^2 Q_l^2 & (|\tau_k|=|\tau_j|=|\tau_l|=1, \\ & \text{все остальные } \tau \text{ равны } 0) \\ 0 & (\text{во всех остальных случаях}). \end{cases}$$

По (23) § 41 получаем:

$$(16) \quad W_2 = \frac{3}{8} \sum_k b_k Q_k^4 + \frac{1}{4} \sum_{kj} b_{kj} Q_k^2 Q_j^2 - \sum_k \frac{1}{v_k^0} \left(\frac{\partial A_k}{\partial J_k} + \frac{\partial A_k'}{\partial J_k} \right) - \\ - \sum_{kj} \frac{2}{4v_k^0 - v_j^0} \left(4v_k^0 \frac{\partial A_k}{\partial J_k} - v_j^0 \frac{\partial A_{kj}}{\partial J_j} \right) - \\ - \sum_{kjl} \left[\frac{1}{v_k^0 + v_j^0 + v_l^0} \frac{\partial A_{kjl}}{\partial J_k} + \frac{1}{v_k^0 + v_j^0 - v_l^0} \left(\frac{\partial A_{kjl}}{\partial J_k} + \frac{\partial A_{kjl}}{\partial J_j} - \frac{\partial A_{kjl}}{\partial J_l} \right) \right].$$

Величины Q_k^0 — первого порядка относительно J , величины A — третьего и, следовательно, W_2 — квадратичная форма J_k .

Вследствие этого общую энергию можно записать следующим образом:

$$(17) \quad W = \sum_k v_k^0 J_k + \frac{1}{2} \sum_{kj} v_{kj}^0 J_k J_j$$

v_{kj}^0 вычисляются из (16).

Легко видеть, что наши вычисления делаются непригодными даже в этом приближении в том случае, когда имеет место хотя бы одно из следующих соотношений:

$$2v_k^0 = v_j^0, \quad v_k^0 + v_j^0 = v_l^0,$$

т. е. если частота невозмущенной системы равна удвоенной другой частоте или сумме двух других частот.

Формула (17) находит применение в теории термического расширения твердых тел¹ и в теории полосатых спектров многоатомных молекул².

§ 43. Возмущения собственно вырожденной системы

Если частоты v^0 невозмущенной системы связаны между собой целым линейным соотношением, то известные знаменатели членов в рядах § 41 превращаются в нуль, и наш метод делается непригодным. Рассмотрим вначале случай собственного вырождения, т. е. предположим, что частоты v^0 невозмущенного движения связаны между собой тождественно относительно J^0 соотношением

$$(\tau v^0) = 0.$$

В этом случае угловые переменные и переменные действия w_k^0, J_k^0 можно преобразовать так, что они переходят в новые невырождающие переменные w_α^0, J_α^0 и вырождающие w_ρ^0, J_ρ^0 ($v_\rho^0 = 0$)

$$(\alpha = 1, 2 \dots s; \quad \rho = s + 1 \dots f).$$

Тогда H_0 зависит только от J_α^0 (§ 15).

Введем функцию

$$S = \sum_k w_k^0 J_k + \lambda S_1 + \lambda^2 S_2 + \dots$$

Делая подстановку в уравнение Гамильтона-Якоби (7) § 41, мы снова приходим к уравнению (9). Но при следующем затем усреднении по невозмущенному движению H_1 ($w^0 J$) остается зависимой от w_ρ^0 . Таким образом непосредственно

¹ См. литературу М. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, Leipzig, 1923 Encykl. d. math. Wiss. V. 25, § 29 f.

² М. Born и Е. Hückel, Physikal Zeitschr, Bd. 24, S. 1, 1923. М. Born и Heisenberg, Ann. d. Phys., Bd. 74, S., 1924.

применять наш способ исследования мы не можем. С физической стороны это объясняется тем, что переменные ω^0, J^0 , входящие в угловые переменные и переменные действия ω, J возмущенного движения, далеко еще нельзя определить, зная невозмущенное движение. Благодаря их вырождающему характеру можно вместо J_ρ^0 посредством подходящего выбора системы координат ввести другие вырождающие переменные действия, которые не будут уже целочисленно связанными с теми переменными.

Итак, нашей первой задачей является отыскание (вместо ω_ρ^0, J_ρ^0) переменных $\bar{\omega}_\rho^0, \bar{J}_\rho^0$. Для этого мы воспользуемся уже рассмотренным прежде методом вековых возмущений (ср. § 18). Он состоит в отыскании преобразования $\omega^0, J^0 \rightarrow \bar{\omega}^0, \bar{J}^0$ с таким расчетом, чтобы первый член усредненной по невозмущенному движению функции возмущения \bar{H}_1 зависел только от \bar{J}^0 ; при этом предполагается, что \bar{H}_1 не тождественно нулю. К случаю, когда оно тождественно превращается в нуль, мы еще вернемся ниже. Нам предстоит теперь решить, как это было выше (§ 18), уравнение Гамильтона-Якоби:

$$(1) \quad \bar{H}_1(J_\alpha^0; \omega_\rho^0, J_\rho^0) = W_1(\bar{J}^0).$$

Этот вопрос был уже нами подробно рассмотрен в § 18. Если он решается посредством разделения переменных уравнения (1), то мы приходим к новым угловым переменным и переменным действия $\bar{\omega}_k^0, \bar{J}_k^0$. Пусть

$$V = \sum_k \bar{\omega}_k^0 \bar{J}_k^0 + V_1(\omega_\rho^0, \bar{J}_k^0)$$

производящая функция преобразования, тогда

$$J_\alpha^0 = \bar{J}_\alpha^0, \quad \bar{J}_\rho^0 = J_\rho^0 + \frac{\partial V_1}{\partial \omega_\rho^0}$$

$$\bar{\omega}_\alpha^0 = \omega_\alpha^0 + \frac{\partial V_1}{\partial J_\alpha^0}; \quad \bar{\omega}_\rho^0 = \omega_\rho^0 + \frac{\partial V_1}{\partial J_\rho^0}.$$

Введем теперь $\bar{\omega}_k^0, \bar{J}_k^0$ в функцию Гамильтона нашего движения

$$(2) \quad H = H_0(\bar{J}_\alpha^0) + \lambda H_1(\bar{\omega}_\rho^0, \bar{J}_\rho^0) + \lambda^2 H_2(\bar{\omega}_\rho^0, \bar{J}_\rho^0) + \dots$$

и отыщем подобно тому, как мы это делали в § 4, производящую функцию

$$S(\bar{\omega}_\rho^0, \bar{J}_\rho^0)$$

$$S = S_0 + \lambda S_1 + \lambda^2 S_2 + \dots$$

канонического преобразования, переводящего переменные $\bar{\omega}_k^0, \bar{J}_k^0$ в угловые переменные и переменные действия ω_ρ, J_ρ возмущенного движения.

Если вместо $\bar{\omega}_k^0, \bar{J}_k^0$ написать снова ω_k^0, J_k^0 , то мы придем опять к уравнениям (9) (17) и вообще к (18) § 41. Решение дается не-много иным путем вследствие того, что величины $\frac{\partial H_0}{\partial J_p}$ исчезают.

Решив уравнения (11) § 41:

$$(3) \quad \sum_{\alpha} \frac{\partial H_0}{\partial J_{\alpha}} \frac{\partial S_1}{\partial \omega_{\alpha}^0} = -\tilde{H}_1.$$

где $\tilde{H}_1 = H_1 - \bar{H}_1$ — периодическая часть функции H_1 , мы видим, что S_1 — аддитивная функция R_1 — остается неопределенной, зависящей кроме J_k еще и от ω_p^0 .

Определим ее в первом приближении. Функция S_1 имеет вид

$$(4) \quad S_1 = S_1^0 + R_1$$

где S_1^0 — есть известная нам функция.

Подставляя теперь это выражение в уравнение (17) § 41 первого приближения

$$(5) \quad \sum_{\alpha} \frac{\partial H_0}{\partial J_{\alpha}} \frac{\partial S_2}{\partial \omega_{\alpha}^0} + \sum_{kj} \frac{1}{2} \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_k \partial J_j} \frac{\partial S_1}{\partial \omega_k^0} \frac{\partial S_1}{\partial \omega_j^0} + \sum_k \frac{\partial H_1}{\partial J_k} \frac{\partial S_1}{\partial \omega_k^0} + H_2 = W_2(J)$$

мы видим, что члены, содержащие S_1^0 , можно рассматривать, как известные величины, в то время как члены с R_1 еще неизвестны и (17) § 41 принимает форму

$$\sum_{\alpha} \frac{\partial H_0}{\partial J_{\alpha}} \frac{\partial S_2}{\partial \omega_{\alpha}^0} = \bar{\Phi}(\omega_k^0, J_k) + \sum_p \frac{\partial H_1}{\partial J_p} \frac{\partial R_1}{\partial \omega_p^0} = W_2(J).$$

Необходимо отметить, что коэффициенты $\frac{\partial^2 H_0}{\partial J_k \partial J_j}$ квадратиче-ской формы в дифференциальном уравнении только тогда отлича-ются от нуля, когда J_k и J_j принадлежат J_{α} . Из уравнения (6) можно отыскать $W_2(J)$, R_1 и часть S_2^0 функции S_2 .

Обозначая одной чертой среднее значение по единичному кубу ω_{α}^0 -пространства и двумя штрихами среднее значение по единичному кубу общего ω_k^0 -пространства, получаем:

$$(7) \quad W_2(J) = \bar{\bar{\Phi}}.$$

Далее

$$(8) \quad \sum_p \frac{\partial H_1}{\partial J_p} \frac{\partial R_1}{\partial \omega_p^0} = -\tilde{\Phi},$$

где

$$\tilde{\Phi} = \bar{\Phi} - \bar{\bar{\Phi}}.$$

Уравнение имеет тот же вид, как и (3), вследствие чего решается тем же способом. Наконец, мы имеем

$$(9) \quad \sum_{\alpha} \frac{\partial H_0}{\partial J_{\alpha}} \frac{\partial S_2}{\partial \omega_{\alpha}^0} = -\tilde{\bar{\Phi}}.$$

Отсюда находим

$$(10) \quad S_2 = S_2^0 + R_2,$$

где S_2^0 — известная функция ω_k^0 , J_k и R_2 — пока еще неопределенная функция ω_p^0 , J_k .

Теперь будем продолжать исследование дальше; первым делом находим $W_3(J)$, $R_2(\omega_p^0, J_k)$ и часть S_3^0 функции S_3 . Результат представляет развернутую в ряд энергию

$$(11) \quad W = W_0(J_\alpha) + \lambda W_1(J_k) + \lambda^2 W_2(J_k) + \dots$$

Высшая степень приближения дает периодические колебания ω_k^0 и J_k^0 , амплитуда которых представляет величины порядка λ (максимум).

Вековые движения ω_α^0 , J_α^0 не имеют места. Метод исследования, употреблявшийся нами до сих пор, становится непригодным, если тождественно (относительно ω_p^0 , J_p^0)

$$\bar{H}_1 = 0$$

(очень часто встречающийся случай). Более точное исследование показывает, что вековое движение ω_p^0 , J_p^0 и дополнительная энергия W_2 вытекают непосредственно из уравнения Гамильтона-Якоби. Последнее легко получить, подставляя найденное из (3) выражение для S_1 (5) и усредняя полученное уравнение по невозмущенному движению¹. Вообще говоря, могут встретиться особенные случаи, напр. вековое движение, определяемое формулой (1), снова само будет вырожденным вследствие, скажем, наличия соизмеримостей между величинами $\frac{\partial W_1}{\partial J_p}$.

Тогда вековые движения в первом приближении вырождаемых еще переменных определяются с помощью приближенных вычислений.

§ 44. Пример случайного вырождения

Наш приближенный метод исследования § 41 может оказаться непригодным и при отсутствии наличия собственного вырождения невозмущенной системы, а именно если для частных значений J_k^0 , которые он принимает в случае невозбужденного движения и которые определяются квантовыми условиями, существует соотношение вида:

$$(1) \quad \sum \tau_k \nu_k^0 = 0.$$

В этом случае мы говорим о случайном вырождении. Тогда нужно ω_k^0 выбрать так, что для каждого из частных значений J_k^0 частоты

¹ См. M. Born u. W. Heisenberg, Ann. d. Physik, Bd. 74, S. 1, 1924.

ν_p^0 исчезают ($p=s+1\dots f$), а частоты ν_α ($\alpha=1, 2\dots s$) — соизмеримы. При невозмущенном движении, как уже говорилось, J_p^0 также определяются квантовыми условиями. Таким образом случайно вырождающиеся степени свободы подчиняются квантовым условиям, в то время как собственно вырождающиеся не подчиняются им. В астрономии случайное вырождение представляет редкое исключение, вероятность его точного совершения почти равна нулю. Оно имеет место приблизительно, напр., при возмущениях некоторых малых планет (Ахиллес, Гектор, Нестор), обладающих почти равным с Юпитером периодом вращения; напротив, в атомной механике, где J_k^0 могут принимать только дискретные значения, случайные вырождения являются очень частыми.

Исследуем основные свойства случайно вырожденной системы на простом примере¹. Представим себе на одной оси два ротатора, обладающие моментом инерции A , расположение которых определяется двумя углами ψ_1 и ψ_2 . До тех пор, пока отсутствует их взаимодействие друг с другом, они вращаются вокруг данной оси равномерно. Угловые переменные и переменные действия определяются из уравнений:

$$\omega_1^0 = \frac{\psi_1}{2\pi}, \quad J_1^0 = 2\pi p_1$$

$$\omega_2^0 = \frac{\psi_2}{2\pi}, \quad J_2^0 = 2\pi p_2$$

p_1 и p_2 — импульсы вращения. Энергия будет равна

$$(2) \quad H_0 = \frac{1}{8\pi^2 A} (J_1^{0^2} + J_2^{0^2}) = W_0.$$

Если J_1^0 и J_2^0 определены квантовыми условиями, то обе частоты вращений всегда соизмеримы; в частном случае, если $J_1^0 = J_2^0$, они равны. Допустим, что возмущением этого движения является взаимодействие ротаторов, момент вращения которых пропорционален $\sin(\psi_1 - \psi_2)$; тогда энергия будет равна

$$(3) \quad H = H_0 + \lambda H_1,$$

где

$$(4) \quad H_1 = 1 - \cos 2\pi(\omega_1^0 - \omega_2^0)$$

и λ определяет степень связи. Здесь мы можем проблему возмущения решить совершенно строго.

¹ M. Born u. W. Heisenberg, Zeitschr. f. Physik, Bd. 14, S. 44, 1923.

Во-первых, выполним канонические преобразования:

$$(5) \quad \frac{1}{2} (\omega_1^0 + \omega_2^0) = \omega^0, \quad J_1^0 + J_2^0 = J^0$$

$$\frac{1}{2} (\omega_1^0 - \omega_2^0) = \omega'^0, \quad J_1^0 - J_2^0 = J'^0.$$

Тогда

$$(6) \quad H = \frac{J^0{}^2 + J'^0{}^2}{16\pi^2 A} + \lambda (1 - \cos 4\pi \omega'^0),$$

и это выражение содержит только одну координату ω'^0 , Координата ω^0 — циклическая и, следовательно, $J^0 = \text{const}$; положим его равным J . Ввиду того, что преобразование (5) J_k^0 не имеет детерминанта ± 1 , то J^0 и J'^0 не являются четными переменными действия невозмущенной системы. Поэтому необходимо J определить с помощью квантовых условий так, чтобы при переходе к невозмущенной системе сумма $J + J'^0$ была бы четным числом, кратным \hbar .

При возмущенном движении вместо J'^0 мы имеем интеграл действия

$$(7) \quad J' = \oint J'^0 d\omega'^0 = \oint \sqrt{16\pi^2 A [W - \lambda (1 - \cos 4\pi \omega'^0)] - J^2} d\omega'^0$$

$$J' = \oint \frac{\sqrt{8\lambda A}}{k} \sqrt{1 - k^2 \sin^2 2\pi \omega'^0} d(2\pi \omega'^0)$$

где

$$(8) \quad \frac{2\lambda}{W - \frac{J^2}{16\pi^2 A}} = k^2.$$

Пользуясь сокращенной записью

$$\oint \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \psi} d\psi = 4 \cdot E(k),$$

имеем

$$(9) \quad J' = 8 \frac{\sqrt{2\lambda A}}{k} E(k).$$

Для получения энергии, как функции переменных действия, решаем (9) относительно k , и это решение подставляем в уравнение, вытекающее из (8)

$$(10) \quad W = \frac{J^2}{16\pi^2 A} + \frac{2\lambda}{k^2}.$$

В случае $k > 1$, ω'^0 совершает либрационное движение. В пределах либрации

$$\sin 2\pi \omega'^0 = \pm \frac{1}{k}$$

и интеграл $E(k)$ распространяется на весь интервал с пределами

$$\sin \psi = \pm \frac{1}{k}.$$

В случае $k < 1$, w' совершает движение вращения, он распространяется от 0 до 2π и $E(k)$ обозначает эллиптический интеграл второго рода.

В дальнейших наших вычислениях мы будем различать два случая:

I. Когда $J_1^0 \neq J_2^0, J'^0 \neq 0$, невозмущенное движение имеет две неравные частоты

Тогда $W_0 = \frac{J^2}{16\pi^2 A}$ отлично от нуля и k исчезает вместе с λ .

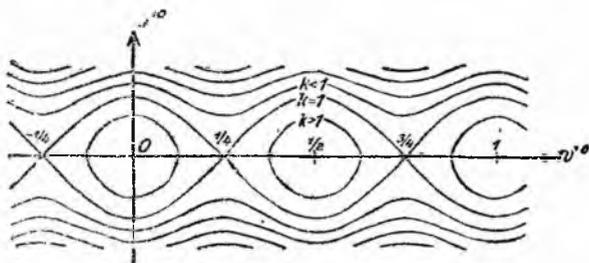


Рис. 38.

Для достаточно малого λ мы имеем движение вращения w' и для $E(k)$ можно использовать развертку ряда

$$(11) \quad E(k) = \frac{\pi}{2} \left(1 - \frac{k^2}{4} + \dots \right).$$

Из (9) мы получаем:

$$\frac{2\lambda}{k^2} = \frac{J^2}{16\pi^2 A} + \lambda$$

и из (10)

$$(12) \quad W = \frac{1}{16\pi^2 A} (J^2 + J'^2) + \lambda.$$

II. Пусть $J_1^0 = J_2^0, J'^0 = 0$, т. е. частоты невозмущенного движения равны друг другу. Тогда $W_0 = \frac{J^2}{16\pi^2 A} = 0$; знаменатель в уравнении (8) будет порядка величины λ и k^2 для конечных значений W_1 имеет порядок величин 1.

Может наступить как либрация, так и вращение w' , и тогда не придется пользоваться рядом (11).

Для больших значений W_1 $k < 1$, следовательно, наступает вращение; для малых значений W_1 $k > 1$, следовательно, наступает либрация. Пределы либрации будут тем уже, чем меньше W_1 .

Для $W_1=0$ кривая, изображающая движение, свертывается в плоскости ω^0, J^0 в центр либрации $\omega^0=0, J^0=0$ или $\omega^0=\frac{1}{2}, J^0=0$.

Отрицательных W_1 не существует, так как J' было бы мнимой величиной (по 7).

Но если не учитывать квантовых условий, то все эти движения вполне возможны, так как W_1 может принимать непрерывный континуум значений.

По квантовой теории J' может принимать только значения целых кратных чисел от h ; далее J' пропорционально $\sqrt{\lambda}$ (по 7), следовательно, для малых λ может принимать произвольно малые значения.

Этим двум условиям удовлетворяет только значение

$$J'=0.$$

В случае вращения ω^0 это вообще невозможно, а при либрации возможно только в предельном случае $\omega^0=0, J^0=0$ или $\omega^0=\frac{1}{2}, J^0=0$.

Итак, при возмущенном движении оба ротатора вращаются строго в одинаковых фазах. Мы имеем только одну частоту и два квантовых условия.

Ставя требование о выполнении уравнений движения, не налагая при этом на состояние условий стабильности, видим, что возможны и такие случаи, когда

$$\omega^0=\frac{1}{4}, J^0=0 \text{ и } \omega^0=\frac{3}{4}, J^0=0.$$

Но в каждой совокупности движений, определяющихся значениями $\omega^0=\frac{1}{4}$ или $\frac{3}{4}$, существуют движения вращения и движения либрации, при которых значения ω^0 намного отличаются от их значений $\omega^0=\frac{1}{4}$ или $\frac{3}{4}$.

Следовательно для $\omega^0=\frac{1}{4}$ и $\frac{3}{4}$ наше движение с фазовым соотношением в механическом смысле неустойчиво.

В случае $\omega^0=\frac{1}{4}$ и $\frac{3}{4}$ оно также не стабильно, в то время как H при этом обладает максимумом. Однако, мы будем рассматривать и такие случаи, когда механически устойчивое движение в энергетическом отношении является неустойчивым. Эти особенные виды движений отличаются тем, что они представляют собой единственные решения уравнений движения

$$\frac{d\omega^0}{dt} = \frac{dH}{\partial J^0}, \quad \frac{dJ^0}{dt} = -\frac{dH}{\partial \omega^0},$$

где ω'^0 — постоянно, следовательно, ротаторы вращаются с постоянной разностью фаз. Из закона сохранения энергии

$$H(J^0, J'^0, \omega'^0) = W$$

вытекает, в силу постоянства J^0 , постоянство J'^0 .

Таким образом

$$\frac{\partial H}{\partial \omega'^0} = 0.$$

Решение этого уравнения по (6) будет

$$\omega'^0 = 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4},$$

Тогда из первого уравнения движения по (6) следует

$$J'^0 = 0.$$

Здесь мы рассмотрели впервые пример, когда непосредственно с помощью квантовых условий, из целой системы сложных механических движений выделяется особенно простое движение в качестве стационарного состояния.

§ 45. Фазовые соотношения боровских атомов и молекул

Как уже было сказано выше, в астрономии случайное вырождение невозмущенной системы представляет редкое исключение. Однако, в атомной физике оно играет очень большую роль. С одной стороны, по представлениям Бора о строении высших атомов, предполагается наличие в них целого ряда однообразных траекторий; с другой стороны, по квантовой теории, периоды кеплеровских движений всегда соизмеримы с различными главными квантовыми числами, так как они относятся между собой, как кубы целых чисел.

Приведем здесь наиболее простой способ получения соотношений фаз, т. е. будем производить все наши вычисления в первом приближении.

Таким образом в этом параграфе мы будем пренебрегать всеми выражениями, содержащими λ выше первого порядка, так, например, уже $\lambda^{3/2}$ будем пренебрегать.

Предварительно не будем принимать во внимание собственные вырождения; тогда мы можем угловые переменные и переменные действия ω_k^0, J_k^0 ($k=1, 2, \dots, f$) невозмущенной системы выбрать так, что ν_α^0 ($\alpha=1, 2, \dots, s$) будут отличны от нуля и в то же время соизмеримы, между тем как ν_ρ^0 ($\rho=s+1, \dots, f$) для частных значений J_k^0 в случае невозмущенного движения исчезают.

Итак, должно иметь место $(f-s)$ -кратное собственное вырождение.

Запишем (изменяя индексацию) функцию Гамильтона в форме:

$$(1) \quad H = H_0(J_k^0) + \lambda H_2(\omega_k^0, J_k^0).$$

и попробуем представить постоянную энергию в виде ряда

$$(2) \quad W = W_0(J_k) + \lambda W_2(J_k).$$

Полагая, что это мы делали выше

$$S = S_0(\omega_k^0, J_k) + \lambda S_2(\omega_k^0, J_k)$$

приходим к выражениям для S_2 , в которых знаменатели появляются, а для $\lambda=0$ исчезают, т. е. для $\lambda=0$ S уже больше не является аналитической функцией λ .

Боллин¹ показал, что к цели приводит ряд развернутый по степеням $\sqrt{\lambda}$

$$(3) \quad S = S_0 + \sqrt{\lambda} S_1 + \lambda S_2 + \dots$$

Здесь опять (ср. § 41)

$$S_0 = \sum_k \omega_k^0 J_k.$$

и S_1, S_2 — периодические относительно ω_k^0 (период 1).

Подставляя $\frac{\partial S}{\partial \omega_k^0}$ для J_k^0 в функцию Гамильтона (1), видим, что формула (2) тогда выполняется, если считаются действительными следующие уравнения:

$$(4_0) \quad H_0(J) = W_0(J)$$

$$(4_1) \quad \sum_{\alpha} \frac{\partial H_0}{\partial J_{\alpha}} \cdot \frac{\partial S_1}{\partial \omega_{\alpha}^0} = 0$$

$$(4_2) \quad \sum_{\alpha} \frac{\partial H_0}{\partial J_{\alpha}} \frac{\partial S_2}{\partial \omega_{\alpha}^0} + \frac{1}{2!} \sum_{kj} \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_k \partial J_j} \frac{\partial S_1}{\partial \omega_k^0} \frac{\partial S_1}{\partial \omega_j^0} + H_2 = W_2(J).$$

Из (4₀) находим W_0 . В силу периодичности функции S_1 относительно ω_k^0 , из (4₁) вытекает

$$\frac{\partial S_1}{\partial \omega_{\alpha}^0} = 0.$$

Однако величины $\frac{\partial S_1}{\partial \omega_{\rho}^0}$ остаются еще неопределенными.

Усредняя по невозможному движению (следовательно только по ω_{α}^0), из (4₂) получаем:

$$(5) \quad \frac{1}{2!} \sum_{\rho, \sigma} \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_{\rho} \partial J_{\sigma}} \frac{\partial S_1}{\partial \omega_{\rho}^0} \frac{\partial S_1}{\partial \omega_{\sigma}^0} + \bar{H}_2(\omega_{\rho}^0) = W_2(\rho, \sigma = s + 1 \dots f).$$

¹ Bohlin, Über eine neue Annäherungsmethode in der Störungstheorie. Bihang till K. Svenska Vet. Akad. Handl. Bd. 14, Afd. 1, Nr. 5, 1888; см. также Poincaré, Méthodes nouvelles, Bd. II, Kap. XIX.

Применение квантовой теории см. L. Nordheim, Zeitschr. f. Physik, Bd. 17, S. 316, 1923; Bd. 21, S. 242, 1924.

Это уравнение представляет собой тип дифференциального уравнения в частных производных Гамильтона-Якоби. Его в общем случае нельзя проинтегрировать, и поэтому наш метод делается непригодным для отыскания движений для любых значений J_k .

Однако, мы знаем, как это показано в примере § 44, что движения, при которых w_j^0 являются постоянными в нулевом приближении и остаются постоянными также при первом приближении, представляют квантотеоретически стационарные движения.

Покажем это сперва для одной случайно вырождающей степени свободы — последней (j).

Уравнение (5) получит форму:

$$(5') \quad \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_j^2} \left(\frac{\partial S_1}{\partial w_j^0} \right)^2 + \bar{H}_2(w_j^0) = W_2.$$

Это дифференциальное уравнение типа уравнения Гамильтона-Якоби для одной степени свободы всегда решается квадратурами, и мы находим:

$$(6) \quad S_1 = \int \frac{\partial S_1}{\partial w_j^0} dw_j^0 = \int \sqrt{\frac{W_2 - \bar{H}_2(w_j^0)}{\frac{1}{2!} \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_j^2}}} dw_j^0.$$

Входящая здесь постоянная интеграла определяется

$$(7) \quad \begin{aligned} J_f &= \oint J_f^0 dw_j^0 = \oint \frac{\partial S_0}{\partial w_j^0} dw_j^0 + \sqrt{\lambda} \oint \frac{\partial S_1}{\partial w_j^0} dw_j^0 = \\ &= J_f \oint dw_j^0 + \sqrt{\lambda} \oint \frac{\partial S_1}{\partial w_j^0} dw_j^0 \end{aligned}$$

т. е. оно представляет кратное целое число от h . Из этого следует, смотря по тому, совершает w_j^0 вращение ($\oint dw_j^0 = 1$) или либрацию ($\oint dw_j^0 = 0$)

$$\sqrt{\lambda} \oint \frac{\partial S_1}{\partial w_j^0} dw_j^0 = 0$$

или

$$(8) \quad \sqrt{\lambda} \oint \frac{\partial S_1}{\partial w_j^0} dw_j^0 = J_f = n_f h.$$

Подинтегральное выражение $\frac{\partial S_1}{\partial w_j^0}$ на пути интегрирования всегда положительное; следовательно, в случае вращения для всех w_j^0 должно быть действительным

$$\frac{\partial S_1}{\partial w_j^0} = 0.$$

т. е. \overline{H}_2 никогда не будет зависеть от ω_f^0 . Конечно, в этом приближении об ω_f^0 нельзя ничего сказать.

В случае либрации J_f и $\sqrt{\lambda}$ должны быть малы и, следовательно, $J_f=0$, т. е. интеграл распространяется на бесконечно короткое сечение раздвоения плоскости $\omega_f^0 J_f^0$; в силу этого либрация сужается в точку. Ввиду того, что ω_f^0 во время движения сохраняет постоянное значение, возмущенное движение имеет только $f-1$ частот, т. е. не имеет высшей степени периодичности по сравнению с невозмущенным движением.

Значение, которое имеет во время движения ω_f^0 , должно быть двойным корнем $W_2 - \overline{H}_2(\omega_f^0)$; следовательно, оно должно удовлетворять уравнениям

$$(9) \quad W_2 = \overline{H}_2(\omega_f^0)$$

и

$$(10) \quad \frac{\partial \overline{H}_2}{\partial \omega_f^0} = 0.$$

Тот факт, что ω_f^0 может иметь только вполне определенные значения, например, корни (10), означает соотношение фаз в движении системы.

Если таким образом определенное движение действительно будет являться предельным случаем либрации — а только тогда оно устойчиво, то подрадикальное выражение (6) вблизи корня ω_f^0 должно быть отрицательным, т. е. выражение

$$\frac{\overline{H}_2(\omega_f^0)}{2! \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_f^2}}$$

должно иметь минимум.

Если последнее условие не выполняется, то при этом уравнения движения

$$\dot{\omega}_f^0 = \frac{\partial \overline{H}_2}{\partial J_f^0}, \quad \dot{J}_f^0 = -\frac{\partial \overline{H}_2}{\partial \omega_f^0}$$

удовлетворяются.

В случае, если $\frac{\partial^2 H_0}{\partial J_f^2}$ положительно (как в примере двух ротаторов § 44), механически устойчивое движение имеет минимальное значение \overline{H}_2 .

Но если $\frac{\partial^2 H_0}{\partial J_f^2}$ — отрицательное (случай, встречающийся в атомной механике), то механически устойчивое движение обладает, наоборот, максимальным значением \overline{H}_2 , а механически неустойчивое — минимальным.

Сейчас нельзя еще сказать, допускаются ли только механически устойчивые движения в качестве стационарных движений или нет.

Если допустить, скажем, только стабильные движения, то может случиться, что функция возмущения \bar{H}_2 , имеет максимум, в противоположность статической модели, где энергия всегда представляет минимум. При допущении механических лабильных движений (их соседние движения квантотеоретически запрещаются) может случиться, что этому соответствует (минимум энергии) нормальное состояние.

Для того, чтобы обсудить этот вопрос, представим себе два электрона на круговых кеплеровских орбитах (безразлично, вращаются ли они вокруг одного ядра или вокруг различных ядер), возмущающих друг друга незначительно.

Положение орбиты и форму ее мы будем представлять неизменными, и рассмотрим только изменение фаз движения под влиянием возмущающих сил. Энергия возмущенного движения равна

$$H = -A \left(\frac{1}{J_1^2} + \frac{1}{J_2^2} \right),$$

а невозмущенные частоты будут:

$$\nu_1 = \frac{2A}{J_1^3}, \quad \nu_2 = \frac{2A}{J_2^3}.$$

Следовательно, для каждого квантового состояния ($J_1 = n_1 h$; $J_2 = n_2 h$) они соизмеримы: $\tau_1 \nu_1 + \tau_2 \nu_2 = 0$. Разлагая теперь посредством канонической подстановки угловые переменные и переменные действия на вырождающиеся и невырождающиеся, мы должны положить

$$\bar{\omega}_1 = \frac{1}{2} (\tau_1 \omega_1 - \tau_2 \omega_2), \quad J_1 = \frac{\tau_1}{2} (\bar{J}_2 + \bar{J}_1)$$

$$\bar{\omega}_2 = \frac{1}{2} (\tau_1 \omega_1 + \tau_2 \omega_2), \quad J_2 = \frac{\tau_2}{2} (\bar{J}_2 - \bar{J}_1).$$

Имеем:

$$H_0 = -4A \left[\frac{1}{\tau_1^2 (\bar{J}_2 + \bar{J}_1)^2} + \frac{1}{\tau_2^2 (\bar{J}_2 - \bar{J}_1)^2} \right],$$

где \bar{J}_2 — вырождающаяся переменная действия. Образовывая теперь

$$\frac{\partial^2 H_0}{\partial \bar{J}_2^2} = -24A \left[\frac{1}{\tau_1^2 (\bar{J}_2 + \bar{J}_1)^4} + \frac{1}{\tau_2^2 (\bar{J}_2 - \bar{J}_1)^4} \right],$$

мы видим, что это выражение для всех значений \bar{J} отрицательно.

Таким образом, минимум энергии возмущения \bar{H}_2 здесь соответствует неустойчивому движению. Легко заметить, что это соотношение свойств связывается неравенством

$$\frac{\partial^2 H_0}{\partial J^2} < 0,$$

где H_0 обозначает энергию невозмущенного кеплеровского движения. Значит, оно будет иметь место при том условии, если взаимодействуют друг с другом, в каких-нибудь атомах или молекулах, траектории электронов. Из наших соображений видно, что в случае одной степени свободы движения с фазовыми соотношениями квантотеоретически суть единственно возможные. То же самое можно сказать, если уравнение (5) решается разделением переменных. Хотя доказать в общем случае необходимость соотношения фаз и не представляется возможным, но зато можно показать, что существуют *возмущенные движения со степенью периодичности, равной ей же для невозмущенных движений, для которых имеют место соотношения фаз и которые подчиняются квантотеоретическим законам.*

Дифференциальное уравнение (5) эквивалентно системе канонических уравнений

$$\dot{q}_r = \frac{\partial K}{\partial p_r}, \quad \dot{p}_r = -\frac{\partial K}{\partial q_r},$$

где для K необходимо подставить выражение, вытекающее из левой стороны (5), где вместо w_p^0 подставлено „координаты“ q_σ и вместо $\frac{\partial S_1}{\partial w_p^0}$ подставлены сопряженные „импульсы“ p_σ :

$$(11) \quad K = \frac{1}{2} \sum_{\rho\sigma} \nu_{\rho\sigma} p_\rho p_\sigma + \bar{H}_2(q_\rho).$$

При этом величины $\nu_{\rho\sigma} = \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_\rho \partial J_\sigma}$ необходимо рассматривать, как постоянные. Механическая система, характеризуемая формулой (11), в общем случае обладает многими положениями равновесия. Определим, например, значения $q_\rho = q_\rho^0$ из уравнения

$$\frac{\partial K}{\partial q_\rho} = \frac{\partial \bar{H}_2}{\partial q_\rho} = 0.$$

Тогда $q_\rho = q_\rho^0$, $p_\rho = 0$ есть система решений канонических уравнений. Поэтому

$$(12) \quad \frac{\partial S_1}{\partial w_p^0} = 0, \quad S_1 = \text{const}$$

представляет частный интеграл дифференциального уравнения (5). Для нахождения его нужно предварительно вычислить из уравнения

$$(13) \quad \frac{\partial \bar{H}_2}{\partial \omega_p^0} = 0$$

канонические значения ω_p^0 и положить

$$W_2 = \bar{H}_2(\omega_p^0).$$

Способ этот становится негодным только тогда, когда система уравнений (13) не может быть решена относительно ω_p^0 , т. е. если исчезает „детерминант Гессе“

$$\left| \frac{\partial^2 \bar{H}_2}{\partial \omega_p^0 \partial \omega_p^0} \right|.$$

Найденное движение возмущенной системы обладает той же степенью периодичности s , что и невозмущенное. То обстоятельство, что постоянные ω_p^0 могут иметь только определенные значения, означает соотношения фаз возмущенного движения.

Движение только тогда будет устойчивым, если вспомогательные переменные q_p уравнения (11) вместо $q_p = q_p^0$ обладают устойчивым равновесием. Тогда соседние движения будут малыми колебаниями относительно рассматриваемого нами движения. Что найденные здесь движения удовлетворяют квантовым условиям, можно показать следующим образом. $J_p^0 = \text{const}$ и равный значению, которое он имел при невозмущенном движении; далее имеем

$$J_p^0 = J_p + \sqrt{\lambda} \frac{\partial S_1}{\partial \omega_p^0}$$

следовательно, благодаря (12)

$$J_p^0 = J_p.$$

чем также квантуется J_p .

§ 46. Предельное вырождение

Оба исследованные случаи вырождения обладают той общей особенностью, что траектория заполняла собой некоторую область в пространстве координат, а именно область менее f измерений. Для многопериодических систем имеет место третий случай вырождения, играющий большую роль в атомных проблемах и (при применении исчислений возмущений) приводящий к типичным затруднениям. Вследствие этого необходимо обобщить понятие вырождения и многопериодическое движение считать

тогда вырожденным, когда траектория заполняет область числа измерений низшего порядка, чем число степеней свободы.

Число измерений области, заполняющейся траекторией, мы будем называть степенью периодичности наблюдаемого движения. Таким образом, движение всегда будет считаться вырожденным, если степень его периодичности будет меньше f . В качестве невозмущенных систем мы будем всегда рассматривать такие движения, которые можно описать введением разделяющихся переменных.

Как мы видели выше (§ 14) в случае разделимых систем, траектория ограничивается рядом поверхностных слоев. В некоторых частных случаях эти поверхности могут сливаться. Тогда число измерений покрываемой траекторией области уменьшается на 1. Это слияние двух пределов либрации означает третью и, как оказывается, последнюю возможность вырождения. Для ясности разберем пример.

Рассмотрим относительное кеплеровское движение, т. е. движение по эллипсу с вращением перигелия. Траектория здесь обыкновенно плотно заполняет круговое кольцо, представляющее двухмерную область.

Если эксцентricитет исходного пути исчезает, то ограничивающие круги все более и более сходятся к одному кругу до тех пор, пока не сольются и траектория не превратится в одномерную круговую траекторию. В этом случае вырождение, как это мы понимали до сих пор, не имеет места. Но угловая переменная вследствие геометрического ее определения будет неопределенной, а одна из переменных действия принимает из условия реальности предельное значение. Например, при наличии относительных кеплеровских эллипсов в общем случае $J_2 \leq J_1$, $J_2 = J_1$.

Этот факт мы будем называть кратко предельным вырождением.

Дальнейшими примерами могут служить нам исследования перпендикулярного к направлению поля пути при эффекте Зеемана, проходящего полностью по поверхности эллипсоида вращения проблемы двух центров и т. д.

Для наглядности мы будем заниматься также исследованием круговых траекторий, эксцентricитетов и т. д., хотя наши соображения имеют более общий характер.

Предельно вырождаемая степень свободы будет характеризоваться приводящей к разделению координатой q_f , пределы либрации которой совпадают. Соответствующая ей переменная действия

$$J_f^0 = \oint p_f dq_f$$

всегда равна нулю.

Если допустить, что на такое движение, где $J_f^0 = 0$, действуют возмущающие силы, то (не учитывая квантовой теории) в общем

случае возбуждается степень свободы q_f (в нашем примере траектория не остается уже кругом), и фазовый интеграл J_f должен быть отличен от нуля. По принципам квантовой теории J_f — кратное целое число h ; так как оно для исчезающего возмущения должно переходить в J_f^0 , то, следовательно, оно всегда может иметь только значение, равное нулю. Ниже мы увидим, что единственным решением, удовлетворяющим этому требованию, является такое решение, при котором J_f^0 также и в случае возмущенного движения остается продолжительно равным нулю.

Таким образом, возмущенное движение имеет (как при случайном вырождении) степень периодичности, равную степени невозмущенного движения. Задача отыскания такого решения связана с чисто математическими затруднениями.

Рассматривая наш пример, мы замечаем, что функция возмущения содержит линейные члены относительно эксцентриситета, следовательно, термы с $\sqrt{J_f^0}$. Это, вообще говоря, может иметь место при вырождающейся в пределе исходной системе. Тогда в выражение

$$\frac{d\omega_f^0}{dt} = \frac{\partial H}{\partial J_f^0}$$

входят члены с $\frac{1}{\sqrt{J_f^0}}$, т. е. при переходе к пределу невозмущенного движения координата ω_f^0 делается очень подвижной и не имеет предельного значения. Тогда развертки § 41 не применимы.

Переменные J_f^0, ω_f^0 обладают свойством полярных координат; для $J_f^0 = 0$ ω_f^0 не определено. Заменяя их „прямоугольными“ каноническими координатами Пуанкаре²⁾

$$(1) \quad \xi^0 = \sqrt{\frac{J_f^0}{\pi}} \sin 2\pi \omega_f^0, \quad \eta^0 = \sqrt{\frac{J_f^0}{\pi}} \cos 2\pi \omega_f^0$$

(производящая функция $\frac{\eta^{0^2}}{2t} \operatorname{tg} 2\pi \omega_f^0$), мы действительно сможем преодолеть выше упомянутое затруднение.

Теперь вблизи $J_f^0 = 0$, ω_f^0 может изменяться без того, чтобы ξ^0 и η^0 испытывали быстрое изменение.

Вследствие того, что при возмущенном движении J_f^0 отличаются незначительно от соответствующих им переменных действия $J_f = 0$, мы можем ξ^0 и η^0 рассматривать, как малые величины.

¹ При пользовании прежними обозначениями эксцентриситет $\varepsilon = \sqrt{1 - \frac{J_2^0}{J_1^0}}$ соответствует радиальному интегралу действия $J_r = J_1 - J_2$.

Для малых J_r эксцентриситет очевидно пропорционален $\sqrt{J_r}$.

² Ср. Н. Poincaré, Méthode nouvelles, Bd. II, Cap. XII.

Подставив новые переменные в выражение функции Гамильтона, мы можем ее разложить в ряд по ξ^0, η^0 таким образом, что коэффициенты степеней λ расположатся по возрастающим степеням относительно ξ^0, η^0 . При этом ряд для H_0 — энергетической функции невозмущенного движения — в силу (1) разветвляется только по степени ξ^{0s} и η^{0s} , так как она зависит только от J_p^0 , но не от ω_p^0 . Напротив, в функции возмущения выступают также линейные члены. После всех этих рассуждений упомянутое выше затруднение можно формулировать аналитически. Для невозмущенной системы в силу

$$\left. \frac{d\xi^0}{dt} = \frac{\partial H_0}{\partial \eta^0} \right|_{\xi^0=0, \eta^0=0} = 0, \quad \left. \frac{d\eta^0}{dt} = -\frac{\partial H_0}{\partial \xi^0} \right|_{\xi^0=0, \eta^0=0} = 0$$

круговая траектория $\xi^0=0, \eta^0=0$ представляет строгое решение уравнений движения. Однако это не может быть решением возмущенного движения по той причине, что в общем случае функция возмущения содержит также и линейные члены относительно ξ^0, η^0 . С помощью высказанных нами соображений мы легко находим путь решения уравнений. Если нам удастся с помощью подходящего преобразования ввести такие переменные ξ, η , чтобы выпали все линейные члены в развертке функций Гамильтона, то $\xi=0, \eta=0$ также для возмущенной системы представляют строгое решение уравнений движения. Такое преобразование находится рекурсионным способом, причем производится одновременно интегрирование остальных уравнений движения.

Итак, пусть мы имеем механическую проблему с функцией Гамильтона

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

$$H_0 = H_{00}(J_\alpha^0) + c_0 \xi^{0^2} + d_0 \eta^{0^2} + \dots$$

$$H_1 = H_{10}(J_\alpha^0, \omega_\alpha^0) + a_1 \xi^0 + b_1 \eta^0 + c_1 \xi^{0^2} + d_1 \eta^{0^2} + e_1 \xi^0 \eta^0 + \dots$$

$$H_2 = H_{20}(J_\alpha^0, \omega_\alpha^0) + a_2 \xi^0 + b_2 \eta^0 + c_2 \xi^{0^2} + d_2 \eta^{0^2} + e_2 \xi^0 \eta^0 + \dots,$$

где $H_{n0}, a_n, b_n, \dots (n=1, 2, \dots)$ периодические функции ω_α^0 (периоды 1).

Искомое преобразование приводит (2) к форме

$$(3) \quad H = W_0 + \lambda W_1 + \lambda^2 W_2 + \dots$$

причем

$$(4) \quad W_n = V_n(J_\alpha) + R_n$$

и R_n обозначает степенной ряд относительно ξ, η , начинающийся квадратичными членами.

Для функции преобразования полагаем

$$(5) \quad S = \sum_1^{j-1} J_\alpha \omega_\alpha^0 + T + \xi^0 \eta + B \xi^0 - A \eta,$$

где

$$(6) \quad \begin{aligned} T &= \lambda T_1 + \lambda^2 T_2 + \dots \\ A &= \lambda A_1 + \lambda^2 A_2 + \dots \\ B &= \lambda B_1 + \lambda^2 B_2 + \dots \end{aligned}$$

будут степенными рядами относительно λ , коэффициенты которых T_n, A_n, B_n — периодические функции $\omega_1^0, \dots, \omega_{j-1}^0$.

Итак, мы получаем формулы преобразования ξ^0 и η^0 .

$$(7) \quad \begin{aligned} \xi &= \frac{\partial S}{\partial \eta} = \xi^0 - A; & \xi^0 &= \xi + \lambda A_1 + \lambda^2 A_2 + \dots \\ \eta^0 &= \frac{\partial S}{\partial \xi^0} = \eta + \lambda B_1 + \lambda^2 B_2 + \dots; & \eta &= \eta^0 - B. \end{aligned}$$

После этого для J_α^0 имеем

$$(8) \quad \begin{aligned} J_\alpha^0 &= \frac{\partial S}{\partial \omega_\alpha} = J_\alpha + \lambda \left(\frac{\partial T_1}{\partial \omega_\alpha^0} + \xi \frac{\partial B_1}{\partial \omega_\alpha^0} - \eta \frac{\partial A_1}{\partial \omega_\alpha^0} \right) + \\ &+ \lambda^2 \left(\frac{\partial T_2}{\partial \omega_\alpha^0} + \xi \frac{\partial B_2}{\partial \omega_\alpha^0} - \eta \frac{\partial A_2}{\partial \omega_\alpha^0} + A_1 \frac{\partial B_1}{\partial \omega_\alpha^0} \right) + \dots \end{aligned}$$

Таким образом, новые переменные отличаются от старых только членами величины порядка λ , так что для $\lambda=0$ мы получаем невозмущенную круговую траекторию $\xi^0 = \eta^0 = 0$.

Произведя преобразования и разворачивая все в ряд по λ , получаем для любого приближения три свободных функции T_n, A_n, B_n , которые нужно определить так, чтобы удовлетворялись наши требования.

Сравнивая коэффициенты при λ из (2) и (3), получаем:

$$(9) \quad \begin{aligned} \sum_\alpha \frac{\partial H_{00}}{\partial J_\alpha} \left(\frac{\partial T_1}{\partial \omega_\alpha^0} + \xi \frac{\partial B_1}{\partial \omega_\alpha^0} - \eta \frac{\partial A_1}{\partial \omega_\alpha^0} \right) + 2c_0 A_1 \xi + 2d_0 B_1 \eta + \\ + H_{10} + a_1 \xi + b_1 \eta + \dots = V_1 + R_1. \end{aligned}$$

Полагая множители при ξ и η равными нулю, находим уравнения для определения A_1 и B_1

$$(10) \quad \begin{aligned} \sum_\alpha \frac{\partial H_{00}}{\partial J_\alpha} \frac{\partial B_1}{\partial \omega_\alpha^0} + 2c_0 A_1 + a_1 &= 0 \\ - \sum_\alpha \frac{\partial H_{00}}{\partial J_\alpha} \frac{\partial A_1}{\partial \omega_\alpha^0} + 2d_0 B_1 + b_1 &= 0. \end{aligned}$$

Эти уравнения принадлежат к типу, который мы обыкновенно имеем в теории возмущения. При их интегрировании, A и B разлагаются на постоянную, зависящую только от J и чисто периодическую часть:

$$A_1 = \bar{A}_1 + \tilde{A}_1, \quad B_1 = \bar{B}_1 + \tilde{B}_1.$$

Первая определяется уравнениями, полученными посредством усреднения (10)

$$(11) \quad \bar{A}_1 = -\frac{\bar{a}_1}{2c_0}, \quad \bar{B}_1 = -\frac{\bar{b}_1}{2d_0},$$

а последняя находится непосредственно из (10), как в уравнении (11) § 41. Из членов, не содержащих ξ и η в (9), как обыкновенно, можно вычислить V_1 и T_1 , как функции J_α и ω_α^0 .

Точно таким же образом мы производим операции с высшими степенями приближений.

Ввиду того, что уже во втором приближении формулы делаются совершенно неудобными для рассмотрения, мы их не станем писать. Необходимо заметить, что в первом приближении в выражение энергии не входят новые термы, но уже во втором приближении появляются целые ряды новых членов.

Конечный результат — функция Гамильтона — представлена в следующем виде:

$$(12) \quad H = V(J_\alpha) + c(J_\alpha) \xi^2 + d(J_\alpha) \eta^2 + e(J_\alpha) \xi\eta + \dots$$

Это гамильтоновская функция системы, где все координаты являются циклическими координатами.

Движение находится обычным путем, а именно решением дифференциального уравнения Гамильтона-Якоби для одной степени свободы.

По той причине, что ξ и η (как ξ^0 и η^0) исчезают вместе с λ , мы будем рассматривать только малые движения, а именно движения системы с функцией Гамильтона

$$(13) \quad c \xi^2 + d \eta^2 + e \xi \eta.$$

С помощью подходящего однородного линейного преобразования ξ , η в новые переменные Ξ , \mathbf{H} она получает форму

$$(14) \quad C \Xi^2 + D \mathbf{H}^2.$$

В случае, когда квадратическая форма (13) определена, т. е. C и D в (14) имеют равные знаки, движения вблизи $\Xi = \mathbf{H} = 0$ или $\xi = \eta = 0$ представляют собой малые колебания Ξ и \mathbf{H} вокруг этих точек. Единственное движение, соответствующее квантовому условию

$$J_1 = \oint \Xi d\mathbf{H} = 0$$

есть такое движение, при котором ξ и η равны нулю.

Энергия такого состояния минимальна при условии, если квадратическая форма определена, как положительная величина; если она отрицательна — энергия будет максимальна. В случае неопределенной квадратической формы (13), существуют для любой близости от $\xi = \eta = 0$ движения, при которых ξ и η не остаются малыми. Единственными значениями, которые удовлетворяют уравнениям движения и квантовому условию, здесь также являются значения $\xi = \eta = 0$, но движение неустойчиво. Во всех случаях возмущенное движение всегда имеет степень периодичности $f - 1$; его энергия равна

$$(15) \quad W = V(J_\alpha).$$

Наши соображения и вычисления распространяются на предельное вырождение любой кратности.

Для производящей функции пользуются выражением

$$(16) \quad S = \sum_{\alpha=1}^s \omega_\alpha^0 J_\alpha + T + \sum_{p=s+1}^f (\xi_p^0 \eta_p + B^p \xi_p^0 - A^p \eta_p).$$

Результат преобразования есть представленная в следующем виде функция Гамильтона:

$$(17) \quad H = V(J_\alpha) + \sum_{\rho, \sigma} c_{\rho\sigma} \xi_\rho \xi_\sigma + \sum_{\rho, \sigma} d_{\rho, \sigma} \eta_\rho \eta_\sigma + \sum_{\rho, \sigma} e_{\rho\sigma} \xi_\rho \eta_\sigma + \dots$$

причем добавляются еще члены третьего и высших порядков относительно ξ_ρ , η_ρ . Однако уравнение Гамильтона-Якоби, к которому приводит эта функция для конечных ξ_ρ , η_ρ , в общем случае не разделяемо. Мы рассмотрим движения при малых ξ_ρ и η_ρ .

С помощью соответствующего линейного однородного преобразования квадратическую форму (17) можно записать следующим образом:

$$(18) \quad H = V(J_\alpha) + \sum_{\rho} (C_\rho \Xi_\rho^2 + D_\rho \Pi_\rho^2).$$

Теперь H допускает разделение переменных.

Единственные движения, соответствующие квантовым условиям, будут движения, при которых Ξ_ρ , Π_ρ и, следовательно, ξ_ρ , η_ρ остаются продолжительно равными нулю.

В отношении устойчивости можно сказать то же, что и в случае одной степени свободы. Движение $\xi_\rho = \eta_\rho = 0$ только тогда устойчиво, когда квадратическая форма (17) определена. Энергия минимальна, если она определена со знаком плюс. Итак при предельно вырожденном исходном движении всякое квантовый характер возмущенное движение имеет степень периодичности, равную таковой невозмущенного движения. Его энергия равна

$$(19) \quad W = V(J_\alpha).$$

§ 47. Фазовые соотношения для любой точности приближения

В § 45 мы оставили открытым следующий вопрос: носят ли кваитовый характер (в случайно вырожденном исходном движении) при любом приближении движения со степенью периодичности, равной степени исходного движения. Решение этого вопроса мы дадим здесь, используя при этом метод вычислений, примененный нами для предельного вырождения.

Сформулируем еще раз поставленную нами задачу: нужно исследовать такие движения механической системы, имеющей функцию Гамильтона:

$$(1) \quad H = H_0(J_k^0) + \lambda H_1(J_k^0, \omega_k^0) + \dots \quad (k=1 \dots f)$$

которые представляют собой случайно вырожденные движения невозмущенной системы, т. е. такие движения, для которых вследствие подходящего подбора постоянных интеграций исчезают некоторые частоты

$$(2) \quad \nu_p^0 = \frac{\partial H_0}{\partial J_p^0} = 0. \quad (\rho = s+1 \dots f)$$

Тогда траектория движения невозмущенной системы (в силу постоянства ω_p^0) заполняет собой область только s измерений ($s < f$).

Предположим, что возмущенное движение примыкает к определенному невозмущенному движению, при котором

$$J_p^0 = J_p^*, \quad \omega_p^0 = \omega_p^*.$$

Тот факт, что J_p^0 для исходного движения должна иметь определенные значения, вытекает из допущения случайного вырождения.

Решая уравнение (2), можно определить J_p^* . Все они будут функциями J_p^0 .

Следующим нашим допущением является то, что ω_p^0 для исходного движения должно принимать определенные дискретные значения.

Итак, допустим, что возможны только отдельные определенные исходные движения; тогда J_p^* и ω_p^* определяются, как известные функции J_p^0 , $\omega_p^*(J_p^0)$ нам еще неизвестно, но мы получим его в процессе наших исследований.

Введем теперь новые переменные

$$(3) \quad \xi_p^0 = J_p^0 - J_p^*(J_p^0), \quad \eta_p^0 = \omega_p^0 - \omega_p^*(J_p^0).$$

Это производится посредством канонического преобразования с производящими функциями

$$(4) \quad \sum_{\alpha} \omega_{\alpha}^0 J_{\alpha}^0 + \sum_{\rho} [\omega_{\rho}^0 J_{\rho}^* + \xi_{\rho}^0 (\omega_{\rho}^0 - \omega_{\rho}^*)].$$

Уравнения преобразования запишутся:

$$(5) \quad \begin{aligned} 1) J_\alpha^0 = \bar{J}_\alpha^0; \quad 2) J_p^0 = J_p^* + \xi_p^0; \quad 3) \bar{\omega}_\alpha^0 = \omega_\alpha^0 + \sum_p \left(\frac{\partial J_p^*}{\partial J_\alpha^0} \omega_p^0 - \xi_p^0 \frac{\partial \omega_p^*}{\partial J_\alpha^0} \right); \\ 4) \eta_p^0 = \omega_p^0 - \omega_p^* \end{aligned}$$

Здесь новые \bar{J}_α^0 равны первоначальным J_α^0 между тем, как $\bar{\omega}_\alpha^0$ отличаются от ω_α^0 на постоянные для невозмущенного движения величины; они имеют характер угловых переменных и переменных действия. В случае исчезающе малого возмущения, ξ_p^0 и η_p^0 стремятся к нулю. Развернем теперь функцию Гамильтона по ξ_p^0, η_p^0 в ряд, а именно:

$$(6) \quad H = H'_0 + \lambda H'_1 + \lambda^2 H'_2 + \dots$$

Опуская штрихи при $\bar{\omega}_\alpha^0$ имеем:

$$(7) \quad \begin{aligned} H'_0 &= H_{00}(J_\alpha^0, J_p^*) + \sum_{\rho\sigma} c_{\rho\sigma}^0 \xi_\rho^0 \xi_\sigma^0 + \dots \\ H'_1 &= H_{10}(\omega_\alpha^0, \omega_p^*, J_\alpha^0, J_p^*) + \sum_p (a_1^p \xi_p^0 + b_1^p \eta_p^0) + \dots \\ &\dots \end{aligned}$$

В силу (5) мы имеем:

$$(8) \quad \begin{aligned} c_{\rho\sigma}^0 &= \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 H_{00}}{\partial J_\rho^* \partial J_\sigma^*} \\ a_1^p &= - \frac{\partial H_{10}}{\partial J_p^*} + \sum_\alpha \frac{\partial H_{10}}{\partial \omega_\alpha^0} \frac{\partial \omega_p^*}{\partial J_\alpha^0} \\ b_1^p &= - \frac{\partial H_{10}}{\partial \omega_p^*} - \sum_\alpha \frac{\partial H_{10}}{\partial \omega_\alpha^0} \frac{\partial J_p^*}{\partial J_\alpha^0}, \end{aligned}$$

между тем, как выражения $H_{00}, H_{10} \dots$ вытекают из (1) вследствие простой подстановки вместо J_ρ^0, ω_ρ^0 переменных J_ρ^*, ω_ρ^* . Таким образом (6) теперь принимает вполне аналогичную форму (2) § 46, и поэтому здесь можно производить наши вычисления таким же путем, как это мы делали там.

Единственная разница заключается в том, что η_p в выражение H'_0 вообще не входят; потому мы делаем предположение (16) § 46 и находим уравнения для определения A_1^p и B_1^p в следующем виде (ср. (10) § 46):

$$\begin{aligned} \sum_\alpha \frac{\partial H_{00}}{\partial J_\alpha} \frac{\partial B_1^p}{\partial \omega_\alpha^0} + a_1^p + 2 \sum_\alpha c_{\rho\sigma}^0 A_1^p &= 0 \\ - \sum_\alpha \frac{\partial H_{00}}{\partial J_\alpha} \frac{\partial A_1^p}{\partial \omega_\alpha^0} + b_1^p &= 0 \end{aligned}$$

Из этих уравнений следует, что среднее значение \bar{b}_1^p исчезает.

Наконец, мы получаем функцию Гамильтона в форме

$$(9) \quad H = V(J_\alpha) + R(J_\alpha, \xi_p, \eta_p),$$

где ряд для R по ξ_p, η_p начинается с квадратичских членов. Для малых ξ_p, η_p , которые мы только и имеем в виду, H разделима и приводит к единственному следующему решению, удовлетворяющему квантовым условиям

$$\xi_p = \eta_p = 0.$$

Таким образом, *возмущенное движение обладает степенью периодичности, равной степени невозмущенного движения.*

В смысле обыкновенной механики оно только в том случае будет устойчивым, если квадратическая форма ξ_p, η_p (9) вполне определена.

Условие

$$(10) \quad \bar{b}_1^p = 0$$

является определением w_p^* . В силу того, что средние значения $\frac{\partial H_{10}}{\partial w_\alpha^0}$, представляющие чисто периодические функции без постоянного члена, исчезают, — по (8) следует

$$(11) \quad \frac{\partial \bar{H}_{10}}{\partial w_p^*} = 0.$$

Но это уравнение дает фазовые соотношения w_p^* . Так как H_{10} в наших обозначениях тождественно с H_2 § 45, то это уравнение собственно тождественно (13) § 45.

Пример одной случайно вырожденной степени свободы мы уже рассматривали подробно в § 45: теперь только прибавим к нему наши общие соображения об устойчивости. Уравнение (5') § 45 (H_2 обозначает наше H_{10}):

$$\frac{1}{2!} \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_f^2} \left(\frac{\partial S_1}{\partial w_f^0} \right)^2 + \bar{H}_2(w_f^0) = W_2$$

(для движений в области решения уравнения $\frac{\partial \bar{H}_2}{\partial w_f^0} = 0$) равнозначно уравнению

$$\frac{1}{2!} \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_f^2} \xi^2 + d \cdot \eta^2 = \text{const.}$$

Если $\frac{\partial^2 H_0}{\partial J_f^2}$ положительно, квадратическая форма для области устойчивого решения (\bar{H}_2 имеет минимум) определяется положи-

тельно; вблизи неустойчивого решения (\bar{H}_2 — максимум) оно не определено совсем.

Если $\frac{\partial^2 H_0}{\partial J_j^2}$ отрицательно, то форма для области устойчивого решения определяется со знаком минус (H_2 — максимум) и совсем не определяется вблизи неустойчивого решения (H_2 — минимум).

Перейдем теперь к рассмотрению случаев, комбинаций различных вырождений. Из того, что и случайное и предельное вырождение, как это было показано выше, исследуются одним и тем же способом, можно сделать вывод, что они, очевидно, не возмущают взаимно друг друга.

Увеличивается только число переменных ξ, η .

Что касается комбинации собственно вырождения с предельным вырождением, то она также не представляет никакого затруднения. Вычисляются сперва вековые движения собственно вырождаемых переменных, затем поступают так, как в § 46¹⁾.

Само собою разумеется, специальные случаи, при которых, например, при усреднении по невырождаемым переменным совершенно выпадает зависимость от вырожденных переменных (напр. $\bar{H}_1=0$), в каждом частном случае исследуют особо.

Итак, мы достигли цели, поставленной в § 40, а именно доказать, что *стационарные состояния главным образом имеют место среди особенно простых типов движений*, исследование которых производится сравнительно простым приближенным методом.

Вооружившись этим математическим аппаратом, перейдем теперь к исследованию простейшего после водорода атома — гелия. Мы покажем (как было упомянуто в § 40), что результаты наших вычислений не совпадают с опытом, но мы нашим примером облегчим путь тем опытам, которые будут направлены на установление окончательных законов квантовой механики.

§ 48. Нормальное состояние атома гелия

Гелий, как мы выяснили в § 32, в нормальном состоянии имеет две одноквантовых электронных траектории.

Нашей задачей будет исследовать их конфигурацию в одном атоме. В качестве невозмущенного движения мы будем рассматривать движение электронов, находящихся под влиянием одного (Z -кратно заряженного) ядра.

Пусть для первого электрона угловые переменные и переменные действия будут $\omega_1, \omega_2, \omega_3, J_1, J_2, J_3$.

¹ Случай, когда предельно вырожденные степени свободы являются одновременно собственно вырожденными, исследовал L. Nordheim, *Zeitschr. f. Physik*, Bd. 17, S. 316, 1923.

Эти величины для второго электрона мы будем отмечать сверху черточкой.

Энергия невозмущенного движения запишется

$$(1) \quad H_0 = -A \left(\frac{1}{J_1^2} + \frac{1}{J_1'^2} \right),$$

где

$$A = 2\pi^2 e^4 m Z^2.$$

Функция возмущения представляет взаимную потенциальную энергию электронов

$$(2) \quad \gamma H_1 = \frac{e^2}{R} = \frac{e^2}{\sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}}.$$

Здесь R обозначает расстояние, x, y, z, x', y', z' — прямоугольные координаты электронов в какой-либо координатной системе с началом, совпадающим с ядром. Вводя развернутые декартовы координаты, как функции угловых переменных (вычисляем из (26) § 22), — мы получаем исходную точку для всех дальнейших вычислений возмущений. При этом нельзя упускать из виду еще следующего: при невозмущенном кеплеровском движении (не учитывая изменения массы) квантотеоретически детерминировано только J_1 , в то время как J_2 , т. е. эксцентricитет, остается еще произвольным. В случае кеплеровского движения, при учете теории относительности, J_2 также квантуется и для одноквантового пути $J_2 = J_1 = h$.

Мы не будем учитывать количественно относительного изменения массы, а только предположим в качестве исходного пути каждого электрона предельно вырожденный круговой путь.

Таким способом невозмущенная система состоит из двух круговых траекторий равной величины. Кроме выраженного здесь двойного вырождения мы еще имеем двойное собственное вырождение, состоящее в том, что плоскости орбит обоих электронов сохраняются в пространстве, а далее, случайное вырождение, так как частоты вращений электронов равны друг другу. Взаимодействие электронов в силу теоремы об импульсе вращения обуславливает возникновение собственного вырождения (разница долгот узловых линий обоих путей на неизменной плоскости равна всегда нулю). Однако линия узлов совершает равномерную прецессию вокруг оси общего импульса вращения.

Предельное вырождение сохраняется и в случае [возмущенного движения (соображения § 46). То же можно сказать относительно случайного вырождения (§ 47). Однако возмущенное движение примыкает только к таким невозмущенным движениям, при которых оба электрона имеют вполне определенное фазовое соотношение.

В этом частном случае среднее значение энергии взаимодействия имеет экстремальное значение. Ясно, что этот случай мо-

жет иметь место, если электроны в каждое мгновение отдалены друг от друга на большое расстояние, т. е. если они всегда находятся в одной и той же меридиональной плоскости (идущей через ось импульса вращения).

Предельное вырождение

$$J_1 - J_2 = 0 \quad J_1' - J_2' = 0$$

требует следующего преобразования (мы приводим его только для первого электрона)

$$\bar{J}_1 = J_1, \quad \bar{\omega}_1 = \omega_1 + \omega_2$$

$$\xi = -\sqrt{\frac{J_1 - J_2}{\pi}} \sin 2\pi\omega_2, \quad \eta = \sqrt{\frac{J_1 - J_2}{\pi}} \cos 2\pi\omega_2.$$

Ниже мы опять опускаем черточки над ω_1 и J_1 ; тогда $2\pi\omega_1$ обозначает угловое расстояние электрона (в его орбите) от линии узлов; в невозмущенном движении ξ и η равны нулю.

Случайное вырождение требует следующего канонического преобразования:

$$(3) \quad \omega_1 = \omega_1 + \omega_1', \quad J_1 = \frac{1}{2}(\mathfrak{S}_1 + \mathfrak{S}_1')$$

$$\omega_1' = \omega_1 - \omega_1', \quad J_1' = \frac{1}{2}(\mathfrak{S}_1 - \mathfrak{S}_1')$$

или решая относительно новых переменных,

$$(3') \quad \omega_1 = \frac{1}{2}(\omega_1 + \omega_1'), \quad \mathfrak{S}_1 = J_1 + J_1',$$

$$\omega_1' = \frac{1}{2}(\omega_1 - \omega_1'), \quad \mathfrak{S}_1' = J_1 - J_1'.$$

Геометрическое значение ω_3 , ω_3' , J_3 и J_3' зависит от положения системы координат.

Если мы совместим плоскости (x, y) и (x', y') с неизменными плоскостями системы (исключение линии узлов), то $J_3 + J_3'$ будет общим импульсом вращения и $\omega_3 - \omega_3' = \frac{1}{2}$. Так как энергия возмущенного движения может зависеть только от комбинации $J_3 + J_3'$; мы полагаем

$$(4) \quad \omega_3 = \omega_3 + \omega_3',$$

$$\omega_3' = \omega_3 - \omega_3',$$

$$J_3 = \frac{1}{2}(\mathfrak{S}_3 + \mathfrak{S}_3'),$$

$$J_3' = \frac{1}{2}(\mathfrak{S}_3 - \mathfrak{S}_3').$$

так что

$$\omega_3' = \frac{1}{4}.$$

Для вычисления фазового соотношения мы должны в исходном движении выразить функцию возмущения (2) через переменные $\omega_1, \omega_1', \omega_3, \mathfrak{S}_1, \mathfrak{S}_1', \mathfrak{S}_3$. Из простых геометрических построений мы первым делом получаем (рис. 39):

$$(5) \quad \begin{aligned} x &= x_0 \cos 2\pi \omega_3 - y_0 \sin 2\pi \omega_3 \cos i \\ y &= x_0 \sin 2\pi \omega_3 + y_0 \cos 2\pi \omega_3 \cos i \\ z &= y_0 \sin i, \end{aligned}$$

где x_0 и y_0 — прямоугольные координаты электрона и его траектории (линия узлов служит осью x_0) и i обозначает наклон плоскости орбиты относительно плоскости (xy) ; для последнего имеет место уравнение

$$(6) \quad \cos i = \frac{J_3}{J_1} = p = p'.$$

Для x_0, y_0 мы имеем

$$(7) \quad \begin{aligned} x_0 &= a \cos 2\pi \omega_1, \\ y_0 &= a \sin 2\pi \omega_1, \end{aligned}$$

$$a = \frac{J_1^2}{4\pi^2 e^2 m Z} = \frac{\mathfrak{S}_1^2}{16\pi^2 e^2 m Z}.$$

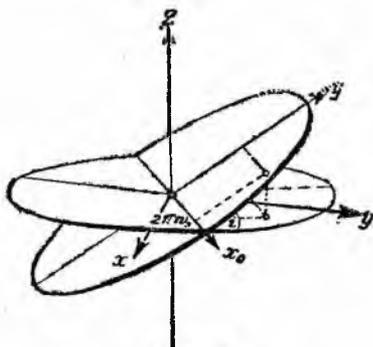


Рис. 39.

Функция возмущения теперь будет:

$$(8) \quad \lambda H_1 = \frac{e^2}{a\sqrt{2(1-k^2)}},$$

где

$$(9) \quad \begin{aligned} k^2 &= \frac{1}{a^2} (xx' + yy' + zz') = -\cos 2\pi (\omega_1 + \omega_1') \cos 2\pi (\omega_1 - \omega_1') + \\ &+ \sin 2\pi (\omega_1 + \omega_1') \sin 2\pi (\omega_1 - \omega_1') (1 - 2p^2) = \\ &= -(1 - p^2) \cos 4\pi \omega_1 - p^2 \cos 4\pi \omega_1'. \end{aligned}$$

ω_3 не входит; это циклическая переменная, и \mathfrak{S}_3 — общий импульс вращения — постоянный.

Произведем далее усреднение функции возмущения по невозмущенному движению, а именно:

$$(10) \quad \lambda \bar{H}_1 = \frac{e^2}{a\sqrt{2}} \int_0^1 \frac{d\omega_1}{\sqrt{1-k^2}}.$$

То постоянное значение, которое ω_1' принимает при невозмущенном движении, определяется из уравнения

$$\frac{\partial H_1}{\partial \omega_1'} = 0.$$

Здесь это уравнение запишется, как

$$\int_0^1 \frac{d\omega_1}{\sqrt{1 - k^2 s^2}} p^2 \cdot \sin 4\pi \omega_1' = 0$$

и только тогда удовлетворяется, когда $p=0$ или $\omega_1' = \frac{1}{2} (\omega_1 - \omega_1')$

имеет значение 0 или $\frac{1}{4}$ ($\frac{1}{2}$ относительно положения равно-

значно нулю). Если бы $p=0$, то, как следствие, выходит, что и $J_3=0$ и оба электрона вращались бы по одному кругу, но в противоположных направлениях, а такой случай необходимо исключить. При условии $\omega_1' = \frac{1}{4}$

электроны каждый раз сталкивались бы на линии узлов. Таким образом может иметь место только такой случай, когда оба электрона одновременно проходят через их линии узлов, $\omega_1' = 0$. Тогда они в каждое мгновение находятся в одной и той же меридиональной плоскости, проходящей через ось импульса вращения. Прибавим еще к нашему выводу квантовые условия. В возмущенном движении остается $\mathfrak{J}_1' = 0$; мы полагаем \mathfrak{J}_1 равным $2h$ и для \mathfrak{J}_3 мы имеем значения $2h, h$ или 0 ; соответственно p равно $1, \frac{1}{2}$ или 0 ; $p=0$, как мы указывали выше,

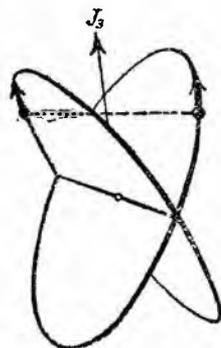


Рис. 40.

исключено; $p=1$ дает плоскую модель атома гелия; $p = \frac{1}{2}$ дает некоторую пространственную модель, где нормали орбитных плоскостей составляют друг с другом угол в 120° (рис. 40).

Бором впервые была предложена плоская модель — модель He.¹ Оба электрона лежат на концах диаметра траектории. Задача сводится к проблеме одного тела. Каждый электрон движется в силовом поле потенциала

$$\frac{e^2 Z}{r} - \frac{e^2}{4r} = \frac{e^2 \left(Z - \frac{1}{4} \right)}{r}.$$

¹ Bohr, Phil. Mag. Bd. 26, S. 476, 1913.

Он совершает кеплеровское движение с энергией

$$-Rh\left(Z - \frac{1}{4}\right)^2$$

следовательно, энергия всего атома будет равна

$$(11) \quad W = -2Rh\left(Z - \frac{1}{4}\right)^2.$$

В частности для гелия ($Z=2$)

$$(12) \quad W = -\frac{49}{8}Rh.$$

Пользуясь такими соотношениями, можно определить работу отрыва первого электрона. Мы знаем, что после такого отрыва атом должен перейти в нормальное состояние ионизированного гелия с энергией

$$W = -4Rh.$$

Разность энергий

$$(13) \quad W_{\text{ион}} = \frac{17}{8}Rh$$

дает работу отрыва первого электрона или энергию ионизации нейтрального атома гелия.

Перечисляя все на напряжение ионизации, мы должны для энергии Rh водородного атома положить напряжение равным 13,53 вольт, из чего следует:

$$V_{\text{ион}} = 28,75 \text{ вольт.}$$

Это значение не подтверждается опытом; более того, опыты с ударами электронов дают¹:

$$(14) \quad V_{\text{ион}} = 24,6 \text{ вольт}^1.$$

Хотя найденное здесь движение и удовлетворяет как уравнениям движения, так и квантовым условиям, но оно не является предельным случаем либрации, а поэтому неустойчиво. В силу наших выводов § 45 относительно случайно вырожденной степени свободы, движение с фазовым соотношением тогда только устойчиво, когда

$$\frac{W_1 - \bar{H}_1(w_1')}{\frac{\partial^2 H_0}{\partial \mathfrak{S}_1'^2}}$$

имеет максимум. Очевидно, что \bar{H}_1 имеет минимум и, следовательно, числитель имеет максимум; однако, (как мы показали

¹ J. Franck, Zeitschr. f. Physik, Bd. 11, S. 155, 1922.

в § 45) знаменатель отрицателен. Это последнее затруднение не представляло бы еще для нашей модели веского возражения, так как еще не известно, действительны ли обыкновенные условия устойчивости в квантовой теории. Но против модели говорит результат наших вычислений, т. е. разница между вычисленным напряжением ионизации и найденным экспериментально. Пространственная модель была предложена также Бором и подробно исследована Крамерсом¹. Мы производим вычисления энергии только в первом приближении.

Энергия невозмущенного движения равна

$$W_0 = -2Z^2 Rh,$$

где R — ридберговская частота.

Энергия возмущения в первом приближении по (10) равна

$$W_1 = \lambda H_1 = \frac{e^2}{a} \frac{1}{\sqrt{2}} \int_0^1 \frac{dv_1}{\sqrt{(1+p^2) + (1-p^2) \cos 4\pi v_1}}$$

или

$$W_1 = \frac{e^2}{a} \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\psi}{\sqrt{1 - \sin^2 i \sin^2 \psi}} + \frac{e^2}{a} \frac{1}{\pi} K,$$

где K обозначает полный эллиптический интеграл первого рода

$$K = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\psi}{\sqrt{1 - \sin^2 i \sin^2 \psi}}.$$

В нашем случае $i = \frac{\pi}{3}$ и $K = 2,157^2$, из чего следует

$$W_1 = 0,687 \frac{e^2}{a} = 1,373 RhZ.$$

Следовательно, для общей энергии в этом приближении

$$W = -Rh(2Z^2 - 1,373Z)$$

и для $Z=2$

$$(15) \quad W = -5,254 Rh.$$

Конечно, мы не можем требовать, чтобы это первое приближение давало точные результаты, так как возмущающие силы

¹ Н. А. Крамерс, Zeitschr. f. Physik, Bd. 13, S. 312, 1923.

² Jahnke Emde, Funktionentafeln, S. 57, Leipzig u. Berlin, 1909.

иногда достигают значений, равных почти половине силы ядра. Крамерс произвел более точные вычисления и нашел

$$(16) \quad W = -5,525 Rh.$$

Это соответствует работе отрыва в $1,525 Rh$ и напряжению ионизации в 20,63 вольт, что почти на 4 вольта меньше экспериментального.

Движение также и для этой модели не устойчиво, что можно показать тем же способом, что и для плоской модели.

Таким образом, систематическое применение исчисления возмущения не приводит к вполне удовлетворительной модели нормального атома гелия. Может показаться, что наш метод не пригоден, потому что здесь речь идет о нормальном состоянии, где множество электронов вращается по равнозначным траекториям. Можно также надеяться, что для возбужденных состояний, при которых квантовая теория дала объяснение многим свойствам спектров, мы получим лучшие результаты. Но мы сейчас покажем, что и эта надежда оказывается напрасной.

§ 49. Возбужденный атом гелия

Прежде чем перейти к исследованию возбужденных состояний атома гелия, скажем несколько слов о наблюдаемом спектре гелия. Система термов состоит из двух частичных систем, не комбинирующихся друг с другом. Оба в значительной степени водородоподобны: одна система, дающая так называемый парагелий-спектр, состоит из простых термов; она соответствует нормальному состоянию. Другая частичная система, дающая ортогелий-спектр, состоит (не учитывая простых s -термов) из плотных дублетов. Наиболее глубокий терм ортогелия (судя по его эффективному квантовому числу) есть терм 2_1 .

Так как соответствующее состояние не может вследствие излучения перейти в нормальное состояние, то оно обладает особенно большой продолжительностью жизни; его называют, по Франку, метастабильным.

Нормальное состояние посредством ударов электронов удалось привести в это метастабильное состояние¹.

Займемся теперь (на основании теории возмущения) вычислением высоковозбужденных путей атома гелия, т. е. путей, которые возникают при присоединении ионом гелия нового электрона, остающегося на внешней орбите. Будем предполагать, что путь первого электрона в ионе представляет круговую

¹ J. Franck u. F. Reiche, Zeitschr. f. Physik, Bd 1, S. 151, 1920.

По измерениям H. Schüler, спектр Li^+ обладает тоже двумя соответствующими системами термов. Naturwissenschaften, Bd. 12, S. 579, 1924. Далее M. Morand нашел новый спектр нейтрального Li, которому он приписывает метастабильное состояние Li^+ . (Comptes Rendus, Séance du 20 juin 1924).

траекторию; следовательно в дальнейшем мы будем рассматривать такие типы траекторий, при которых невозмущенное движение внутреннего электрона происходит по одному одно-квантовому кругу. В качестве „параметра“ исчисления возмущений в нашей проблеме можно использовать обратную величину радиуса внешнего электрона или другую какую-либо величину, связанную с ним: чем далее на периферии находится „внешний“ электрон, тем движение внутреннего электрона более похоже на „невозмущенное“ движение. Будем учитывать изменение массы по теории относительности. Если обозначить через r, ϑ, φ полярные координаты внешнего электрона, координаты внутреннего — через r', ϑ', φ' и сопряженные импульсы через $p_r \cdots p_\varphi$, то функция Гамильтона для проблемы трех тел гилиевого типа выразится:

$$(1) \quad H = \frac{1}{2m} \left(p_r^2 + \frac{p_\vartheta^2}{r^2} + \frac{p_\varphi^2}{r^2 \sin^2 \vartheta} \right) + \frac{1}{2m} \left(p_{r'}^2 + \frac{p_{\vartheta'}^2}{r'^2} + \frac{p_{\varphi'}^2}{r'^2 \sin^2 \vartheta'} \right) -$$

$$-\frac{e^2 Z}{r} - \frac{e^2 Z}{r'} +$$

$$+ \frac{e^2}{\sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr' [\cos \vartheta \cos \vartheta' + \sin \vartheta \sin \vartheta' \cos (\varphi - \varphi')]} +$$

+ члены теории относительности.

Разложим функцию на H_0 и H_1 , понимая под H_0 функцию Гамильтона (неотносительного) кеплеровского движения внутреннего электрона, а в H_1 совмещено все остальное. После вычисления невозмущенного движения внутреннего электрона, рассматривая среднее значение H_1 по невозмущенному движению внутреннего электрона, как новую функцию Гамильтона, мы находим вековые движения оставшихся переменных. Интегрирование соответствующего уравнения Гамильтона-Якоби производится опять теми методами теории возмущений. При этом можно, используя теорему об импульсе вращения, уменьшить число степеней свободы нашей задачи (исключение линии узлов). Совмещая полярную ось с направлением общего импульса вращения $P = \frac{\sum s}{2\pi}$, замечаем, что угловое расстояние линии узла от неизменных прямых в неизменно постоянной плоскости есть циклическая переменная, сопряженная к P . В качестве координат используем также радиус-вектор r внешнего электрона и сопряженный импульс p_r , затем угловое расстояние φ внешнего электрона от углов и сопряженный импульс

$$p_\varphi = \sqrt{\frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \vartheta} + p_r^2} = \frac{J_2}{2\pi};$$

Наконец, нам еще необходимо иметь переменные $\omega'_1, \omega'_2, J'_1, J'_2$ внутреннего электрона, из которых (как и прежде) ω'_1, J'_1 должны соответствовать главному квантовому числу и ω'_2, J'_2 — побочному квантовому числу.

Так как исходное движение внутреннего электрона предельно вырожденное, нам целесообразно переменные $\omega'_1, \omega'_2, J'_1, J'_2$ заменить новыми переменными. Для этого произведем каноническое преобразование

$$\begin{aligned}
 J'_1 &= J_1 & \bar{\omega}'_1 &= \omega'_1 + \omega'_2 \\
 (2) \quad \xi &= -\sqrt{\frac{J'_1 - J'_2}{\pi}} \sin 2\pi\omega'_2 \\
 \eta &= \sqrt{\frac{J'_1 - J'_2}{\pi}} \cos 2\pi\omega'_2
 \end{aligned}$$

и затем снова опустим черточки. Вычислим теперь в этих новых переменных среднее значение H_1 по ω'_1 .

Развернем одновременно H_1 по сферическим функциям, т. е. по степеням $\frac{1}{r}$ и по степеням ξ и η . Ограничиваясь членом $\frac{1}{r^2}$, мы видим, что эта степень приближения соответствует учету линейных членов относительно ξ и η .

Итак, теперь

$$(3) \quad W_0 = -\frac{R h^2 Z^2}{J_1^2}$$

и

$$\begin{aligned}
 (4) \quad W_1 = \bar{H}_1 &= \frac{1}{2m} \left(p_r^2 + \frac{p_\phi^2}{r^2} \right) - \frac{e^2(Z-1)}{r} + \\
 &+ \Delta_1 \frac{e^2 a_H}{r^2} + \Delta_2 \frac{e^2 a_H^2}{r^3} +
 \end{aligned}$$

+ члены теории относительности,

где a_H обозначает радиус водорода.

Вычисления для Δ_1 и Δ_2 дают:

$$\begin{aligned}
 (5) \quad \Delta_1 &= -\frac{3}{2Z} \frac{J_1^4}{h^2} \sqrt{2\pi J_1} \left\{ \eta \cos \psi - \xi \sin \psi \frac{\mathfrak{J}_3^2 - J_2^2 - J_1^2}{2J_2 J_1} \right\} \\
 \Delta_2 &= \frac{1}{4Z^2} \frac{J_1^4}{h^4} \left\{ 1 - 3 \sin^2 \psi \left[1 - \left(\frac{\mathfrak{J}_3^2 - J_2^2 - J_1^2}{2J_2 J_1} \right)^2 \right] \right\}.
 \end{aligned}$$

Здесь мы опустили все члены, содержащие ξ и η выше, чем в первой степени.

Дифференциальное уравнение в частных производных $\overline{H}_1 = \text{const}$ не разделимо, но в силу того, что оно распадается на члены, имеющие различный порядок величин, его можно решать методами теории возмущения.

Мы полагаем, что

$$(6) \quad \overline{H}_1 = \mathfrak{S}_0 + \mathfrak{S}_1 + \mathfrak{S}_2,$$

где

$$\mathfrak{S}_0 = \frac{1}{2m} \left(p_r^2 + \frac{p_\varphi^2}{r^2} \right) - \frac{e^2(Z-1)}{r}$$

$$(7) \quad \mathfrak{S}_1 = \Delta_1 \frac{e^2 a_H}{r^2}$$

$$\mathfrak{S}_2 = \Delta_2 \frac{e^2 a_H^2}{r^2} + \text{член относит.}$$

Теперь введем в \overline{H}_1 угловые переменные и переменные действия w_1, w_2, J_1, J_2 обозначенного через \mathfrak{S}_0 невозмущенного кеплеровского движения внешнего электрона. Далее, заменим w_1 через истинную аномалию φ_1 , связанную с w_1 , следующим уравнением (ср. (18) и (7') § 22)

$$(8) \quad d(2\pi w_1) = \frac{J_2^3}{J_1^3} \frac{d\varphi_1}{(1 - \varepsilon \cos \varphi_1)^2}, \quad \varepsilon = \sqrt{1 - \frac{J_2^2}{J_1^2}}.$$

Затем положим $\varphi_2 = 2\pi w_2$ и, подставляя $J'_1 = h$, мы приходим к следующим уравнениям:

$$\mathfrak{S}_0 = - \frac{Rh^3(Z-1)^2}{J_1^2},$$

$$(9) \quad \mathfrak{S}_1 = - \frac{3\sqrt{2\pi}(Z-1)^2}{Z} \cdot \frac{Rh^4\sqrt{h}}{J_2^2} (1 - \varepsilon \cos \varphi_1)^2 \times$$

$$\cdot \left\{ \eta \cos(\varphi_1 + \varphi_2) - \xi \sin(\varphi_1 + \varphi_2) \frac{\mathfrak{S}_3^2 - J_2^2 - h^2}{2J_2} \right\} + \dots$$

$$\mathfrak{S}_2 = \frac{(Z-1)^5}{2Z^2} \cdot Rh \cdot \frac{h^6}{J_2^4} (1 - \varepsilon \cos \varphi_1)^8.$$

$$\cdot \left\{ 1 - 3 \sin^2(\varphi_1 + \varphi_2) \left[1 - \left(\frac{\mathfrak{S}_3^2 - J_2^2 - h^2}{2J_2} \right)^2 \right] \right\} -$$

$$- \alpha^2 \left[\frac{Z^4 Rh}{4} + \frac{(Z-1)^4 Rh^5}{4} \cdot \frac{4 \frac{J_1}{J_2} - 3}{J_1^4} \right] + \dots$$

Здесь α обозначает постоянную Зоммерфельда тонкой структуры $\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc}$ (ср. § 33).

Члены, пропорциональные α^2 , содержат для внешнего и внутреннего электрона поправки на относительность. Для решения нашей задачи применим метод, данный нами в § 46.

Итак, мы ищем некоторую функцию

$$(10) \quad S = w_1 \mathfrak{S}_1 + \xi \mathfrak{H} + B_1 \xi - A_1 \mathfrak{H},$$

вводящую переменные $w_1, \mathfrak{S}_1, \xi, \mathfrak{H}$, благодаря которым $\overline{H_1}$ делается линейно независимым относительно ξ и \mathfrak{H} и вообще независимым от w_1 . Члены $T_1, T_2 \dots; A_2, A_3 \dots; B_2, B_3$ в (10) все опущены, так как в этом приближении они просто нам не нужны.

Производящая функция (10) дает следующие преобразования:

$$(11) \quad \begin{aligned} J_1 &= \mathfrak{S}_1 + \xi \frac{\partial B_1}{\partial w_1} - \mathfrak{H} \frac{\partial A_1}{\partial w_1} \\ w_1 &= w_1 + \xi \frac{\partial B_1}{\partial \mathfrak{S}_1} - \mathfrak{H} \frac{\partial A_1}{\partial \mathfrak{S}_1} \\ \eta &= \mathfrak{H} + B_1 \\ \xi &= \xi - A_1. \end{aligned}$$

Отсутствие необходимости в функции T_1 объясняется тем, что \mathfrak{S}_1 не имеет ни одного свободного члена от ξ и η .

Полагая для сокращения

$$\mathfrak{S}_1 = a_1 \xi + b_1 \eta,$$

мы можем написать следующие уравнения:

$$(12) \quad \mathfrak{S}_0 = \mathfrak{S}_0$$

$$(13) \quad \frac{\partial \mathfrak{S}_0}{\partial \mathfrak{S}_1} \left(-\eta \frac{\partial A_1}{\partial w_1} + \xi \frac{\partial B_1}{\partial w_1} \right) + a_1 \xi + b_1 \eta = \mathfrak{S}_1 = 0$$

$$(14) \quad \frac{\partial \mathfrak{S}_0}{\partial \mathfrak{S}_1} A_1 \frac{\partial B_1}{\partial w_1} + a_1 A_1 + b_1 B_1 + \mathfrak{S}_2 = \mathfrak{S}_2.$$

При этом в (14) мы опустили члены с ξ и η .

Из (13) следует:

$$(15) \quad \frac{\partial \mathfrak{S}_0}{\partial \mathfrak{S}_1} \frac{\partial A_1}{\partial w_1} = b_1; \quad \frac{\partial \mathfrak{S}_0}{\partial \mathfrak{S}_1} \frac{\partial B_1}{\partial w_1} = -a_1.$$

Далее, из этого и из (14) посредством образования среднего по w_1 для $\xi = \eta = 0$ имеем:

$$(16) \quad \overline{b_1 B_1} + \overline{\mathfrak{S}_2} = \mathfrak{S}_2.$$

Таким образом нам нет надобности вычислять A_1 . Средние значения легко находятся с помощью (8) (ср. § 22). Из (9) и (15) мы получаем:

$$\frac{2Rh^4(Z-1)^2}{\mathfrak{S}_1^3} \frac{\partial B_1}{\partial \omega_1} = \frac{3\sqrt{2\pi}Rh^4\sqrt{h}(Z-1)^3}{ZJ_2^4} (1-\varepsilon\cos\varphi_1)^2 \sin(\varphi_1+\varphi_2) \frac{\mathfrak{S}_3^2 - J_2^2 - h^2}{2hJ_2}.$$

Следовательно

$$B_1 = - \int d\omega_1 \frac{3\sqrt{2\pi}h\sqrt{h}\mathfrak{S}_1^3}{ZJ_2^4} (1-\varepsilon\cos\varphi_1)^2 \sin(\varphi_1+\varphi_2) \frac{\mathfrak{S}_3^2 - J_2^2 - h^2}{2hJ_2}$$

и

$$(17) \quad B_1 = \frac{3h\sqrt{h}}{2\sqrt{2\pi}ZJ_2} \cos(\varphi_1+\varphi_2) \frac{\mathfrak{S}_3^2 - J_2^2 - h^2}{2hJ_2}.$$

Из этого следует:

$$(18) \quad b_1 B_1 = - \frac{9 \cdot Rh^6(Z-1)^2}{2Z^2J_2^5} (1-\varepsilon\cos\varphi_1)^2 \cos^2(\varphi_1+\varphi_2) \frac{\mathfrak{S}_3^2 - J_2^2 - h^2}{2hJ_2}$$

и, наконец

$$(19) \quad \mathfrak{M}_2 = - \frac{Rh^4(Z-1)^2}{4Z^2\mathfrak{S}_1^3} \left\{ \frac{9h^2}{J_2^2} \frac{\mathfrak{S}_3^2 - J_2^2 - h^2}{2J_2h} + \frac{(Z-1)h^3}{J_2^2} \left[1 - 3 \left(\frac{\mathfrak{S}_3^2 - J_2^2 - h^2}{2J_2h} \right)^2 \right] \right\} - a^2 \frac{Rh}{4} \left[Z^4 + \frac{(Z-1)^4 h^4}{\mathfrak{S}_1^4} \left(4 \frac{\mathfrak{S}_1}{J_2} - 3 \right) \right].$$

Мы видим, что при образовании среднего по ω_1 в \mathfrak{S}_2 и \mathfrak{M}_2 исчезает зависимость от ω_2 : в этом приближении ω_2 — циклическая переменная и J_2 остается переменной действия.

Следовательно, квантовые условия будут:

$$\mathfrak{S}_1 = nh, \quad J_2 = \mathfrak{S}_2 = kh, \quad \mathfrak{S}_3 = jh.$$

Члены, возникшие вследствие учета релятивности, практически не играют никакой роли, и мы их приводили только для того, чтобы показать, что учитывать их не представляет никакой трудности. Отбрасывая их, замечаем, что энергия $W_1 = \bar{H}_1$ автоматически входит в серийную формулу Ридберга. Итак имеем

$$(20) \quad W_1 = - \frac{Rh(Z-1)^2}{(n+\delta)^2},$$

где

$$(21) \quad \delta = - \frac{9}{8Z^2k^2} - \frac{j^2 - k^2 - 1}{2k} - \frac{Z-1}{8Z^2k^3} \left[1 - 3 \left(\frac{j^2 - k^3 - 1}{2k} \right)^2 \right].$$

Подставляя сюда $j=k+p$ и развертывая по степеням $\frac{1}{k}$, мы получаем

$$(22) \quad \delta = \frac{9}{8Z^2k^2} \left(-p + \frac{1-p^2}{2k} \right) + \frac{Z-1}{8Z^2k^3} (3p^2 - 1).$$

Общая энергия возбужденного атома гелия будет:

$$(23) \quad W = -RkZ^2 - \frac{Rh(Z-1)^2}{(n+\delta)^2},$$

где $Z=2$. Этим окончательно решается поставленная задача¹.

Формула (20) должна изображать спектр гелия. Вследствие того, что p может принимать значения 1, 0, -1, можно установить три системы серий.

Их ридберговские поправки (для $Z=2$) были бы

$$(24) \quad \begin{aligned} p=1: \quad \delta &= -\frac{1}{32k^2} \left(9 - \frac{2}{k} \right) \\ p=0: \quad \delta &= \frac{7}{64k^3} \\ p=-1: \quad \delta &= \frac{1}{32k^2} \left(9 + \frac{2}{k} \right). \end{aligned}$$

На следующей таблице приведены значения δ для $k=2, 3, 4$ и значения, найденные экспериментальным путем:

		$k=2$	$k=3$	$k=4$
Теоретич.	$p=1$	-0,063	-0,029	-0,017
	$p=0$	+0,014	+0,004	+0,002
	$p=-1$	+0,078	+0,034	+0,019
Эксперим.	ортогелий	-0,069	-0,003	-0,001
	парагелий	+0,011	-0,002	-0,001

Сравнение ясно указывает нам, что теоретические значения не совпадают с найденными экспериментально.

Прежде чем закончить книгу, необходимо указать на следующие моменты:

¹ Общее решение этой проблемы без ограничений относительно круговых путей для внутреннего электрона можно найти у М. Борна и В. Гайзенберга, *Zeitschr. f. Physik*. Bd 16, S. 229, 1923.

Последовательное применение принципов квантовой теории, установленных во второй главе, а именно—вычисление движений по законам классической механики и выбор из числа их стационарных состояний посредством определения переменных действия, как целых чисел кратных планковской постоянной, приводит к правильным подтверждающимся опытом результатам в тех случаях, где речь идет только о движении одного электрона; оно — это применение — делается непригодным уже при исследовании движения двух электронов атома гелия. Здесь нет ничего удивительного, так как в основном использование таких принципов ни в коем случае не является последовательным. В то время, как при описании взаимодействия атома с излучением в Боровском частотном условии, вместо классического дифференциального закона, выступает закон разностей, при исследовании взаимодействия многих электронов до сих пор всегда оперируют с классическими законами дифференцирования. Систематическое превращение классической механики в дискретно-прерывную атомную механику является целью, к которой стремится квантовая теория.

ПРИЛОЖЕНИЕ

I. ДВЕ ТЕОРЕМЫ О ЧИСЛАХ

а) Теорема. Если λ какое-либо иррациональное число, то можно выбрать два целых числа τ и τ' так, что $(\tau + \tau'\lambda)$ будет произвольно мала.

Доказательство.

Продставим себе, что из O на единичный отрезок OE проведены отрезки OP_1, OP_2, \dots , длины которых равны $\lambda - [\lambda], 2\lambda - [2\lambda], \dots, (x)\lambda$ при этом обозначает максимальное целое число, не превышающее x). Из иррациональности λ следует, что точки O, P_1, P_2, \dots не сливаются вместе и, так как все они расположены на единичном отрезке, то они должны иметь точку, напр., P . Вблизи этой точки лежат среди нашей системы точек точки P_σ и $P_{\sigma+\tau}$, расстояние которых меньше наперед заданного числа δ . Это расстояние равно:

$$\sigma\lambda - [\sigma\lambda] - (\sigma + \tau)\lambda + [(\sigma + \tau)\lambda],$$

оно менее целого числа на $\tau'\lambda$.

Полагая целое число равным $-\tau$, имеем

$$|\tau + \tau'\lambda| < \delta.$$

б) Траектория движения, в пространстве угловых переменных, и есть прямая. Не ограничивая общности, мы можем начальную точку поместить на траектории, после чего замечаем, что направляющие косинусы прямого пути пропорциональны частотам $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_f$.

Мы утверждаем следующую теорему: Если отсутствует вырождение, то всегда можно для одной произвольной наперед заданной точки отыскать эквивалентную ей точку, к которой траектория движения подходит произвольно близко.

Ограничивая траекторию единичным кубом, где мы каждую ее точку заменяем эквивалентной точкой единичного куба, мы можем нашу теорему выразить в следующей форме:

Теорема: Траектория движения подходит произвольно близко к любой точке единичного куба. Она соответствует нашей теореме чисел:

Если задано n иррациональных чисел a_1, \dots, a_n и произвольное число b , то можно всегда найти n целых чисел τ_1, \dots, τ_n так, чтобы

$$(\tau a) = \tau_1 a_1 + \dots + \tau_n a_n$$

отличалось от b на произвольно малое число.

Теорему о траектории мы докажем следующим образом¹: Пусть O — начало и $OE_1, OE_2 \dots OE_f$ — единичные отрезки системы координат ($\omega_1, \omega_2 \dots \omega_f$). Пусть затем точки пересечения траектории, ограниченной единичным кубом с гранями $(f-1)$ -измерений, органиченными ребрами $OE_1, OE_2 \dots OE_f$, будут $P_0, P_1, P_2 \dots$ и допустим, что точки P_0 и O совпадают. Ввиду того, что направляющие косинусы несоизмеримы, из всех наших точек не сливается ни одна.

В каждой из этих $(f-1)$ -мерных граней расположено бесконечное множество векторов $\overline{P_m P_{m+n}}$, значение которых меньше наперед заданого числа δ .

Выясним вопрос о распределении точек пересечения траектории на ограничивающей поверхности. Для этого рассмотрим какие-нибудь перпендикулярные к отрезкам $OE_1 \dots$ части, скажем, принадлежащие OE_f . Пусть для определенности P_0 будет первая точка пересечения из всего ряда $P_1, P_2 \dots$, приходящегося на эту грань (σ — конечное число; в противном случае появляется вырождение).

Проведя от P_0 лежащие на грани вектора $\overline{P_m P_{m+n}}$, мы получаем новые точки нашего ряда: $Q_1, Q_2 \dots$

Первым делом мы покажем, что они не лежат все в одном линейном $(f-2)$ -мерном пространстве, проходящем через P_0 . Доказывать будем в предположении, что этот случай уже однажды имел место.

Точка P_0 в рассматриваемой $(f-1)$ -мерной грани имеет координаты

$$\omega_k = \frac{\nu_k}{\nu_f} - \left[\frac{\nu_k}{\nu_f} \right] \quad (k=1 \dots f-1)$$

Тогда для $f-1$ других точек ряда $P_{x_1}, P_{x_2} \dots P_{x_{f-1}}$ можно написать:

$$\begin{vmatrix} \frac{\nu_1}{\nu_f} - \left[\frac{\nu_1}{\nu_f} \right] \dots & \frac{\nu_{f-1}}{\nu_f} - \left[\frac{\nu_{f-1}}{\nu_f} \right] & 1 \\ x_1 \frac{\nu_1}{\nu_f} - \left[x_1 \frac{\nu_1}{\nu_f} \right] \dots & x_1 \frac{\nu_{f-1}}{\nu_f} - \left[x_1 \frac{\nu_{f-1}}{\nu_f} \right] & 1 \\ \dots & \dots & \dots \\ x_{f-1} \frac{\nu_1}{\nu_f} - \left[x_{f-1} \frac{\nu_1}{\nu_f} \right] \dots & x_{f-1} \frac{\nu_{f-1}}{\nu_f} - \left[x_{f-1} \frac{\nu_{f-1}}{\nu_f} \right] & 1 \end{vmatrix} = 0$$

¹ См. литерат. F. Leitenmeier, Proc. of the London Math. Soc. (2), Bd. 21, S. 306, 1923.

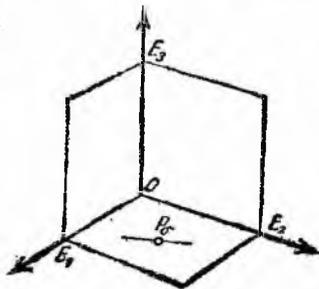


Рис. 41.

или после простого преобразования

$$\begin{vmatrix} \frac{\nu_1}{\nu_f} - \left[\frac{\nu_1}{\nu_f} \right] \dots & \dots & \frac{\nu_{f-1}}{\nu_f} - \left[\frac{\nu_{f-1}}{\nu_f} \right] & 1 \\ \left[x_1 \frac{\nu_1}{\nu_f} \right] - x_1 \left[\frac{\nu_1}{\nu_f} \right] \dots & \dots & \left[x_1 \frac{\nu_{f-1}}{\nu_f} \right] - x_1 \left[\frac{\nu_{f-1}}{\nu_f} \right] & x_1 - 1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \left[x_{f-1} \frac{\nu_1}{\nu_f} \right] - x_{f-1} \left[\frac{\nu_1}{\nu_f} \right] \dots & \dots & \left[x_{f-1} \frac{\nu_{f-1}}{\nu_f} \right] - x_{f-1} \left[\frac{\nu_{f-1}}{\nu_f} \right] & x_{f-1} - 1 \end{vmatrix} = 0.$$

В силу того, что не должно иметь места ни одно из соотношений

$$\tau_1 \frac{\nu_1}{\nu_f} + \tau_2 \frac{\nu_2}{\nu_f} + \dots + \tau_{f-1} \frac{\nu_{f-1}}{\nu_f} + \tau_f = 0$$

за исключением, когда все τ равны нулю, коэффициенты при $\frac{\nu_1}{\nu_f}$ должны исчезать:

$$\begin{vmatrix} \left[x_1 \frac{\nu_2}{\nu_f} \right] - x_1 \left[\frac{\nu_2}{\nu_f} \right] \dots & \dots & \left[x_1 \frac{\nu_{f-1}}{\nu_f} \right] - x_1 \left[\frac{\nu_{f-1}}{\nu_f} \right] & x_1 - 1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \left[x_{f-1} \frac{\nu_2}{\nu_f} \right] - x_{f-1} \left[\frac{\nu_2}{\nu_f} \right] \dots & \dots & \left[x_{f-1} \frac{\nu_{f-1}}{\nu_f} \right] - x_{f-1} \left[\frac{\nu_{f-1}}{\nu_f} \right] & x_{f-1} - 1 \end{vmatrix} = 0.$$

Если теперь первую строчку разделить на $x_1 - 1$ и перейти к пределу $x_1 \rightarrow \infty$, то получим:

$$\begin{vmatrix} \frac{\nu_2}{\nu_f} - \left[\frac{\nu_2}{\nu_f} \right] \dots & \dots & \frac{\nu_{f-1}}{\nu_f} - \left[\frac{\nu_{f-1}}{\nu_f} \right] & 1 \\ \left[x_2 \frac{\nu_2}{\nu_f} \right] - x_2 \left[\frac{\nu_2}{\nu_f} \right] \dots & \dots & \left[x_2 \frac{\nu_{f-1}}{\nu_f} \right] - x_2 \left[\frac{\nu_{f-1}}{\nu_f} \right] & x_2 - 1 \\ \left[x_{f-1} \frac{\nu_2}{\nu_f} \right] - x_{f-1} \left[\frac{\nu_2}{\nu_f} \right] \dots & \dots & \left[x_{f-1} \frac{\nu_{f-1}}{\nu_f} \right] - x_{f-1} \left[\frac{\nu_{f-1}}{\nu_f} \right] & x_{f-1} - 1 \end{vmatrix} = 0.$$

Здесь коэффициент при $\frac{\nu_2}{\nu_f}$ исчезает. Если разделить первую его строчку на $x_2 - 1$ и принять, что x_2 стремится к ∞ , то

$$\begin{vmatrix} \frac{\nu_3}{\nu_f} - \left[\frac{\nu_3}{\nu_f} \right] \dots & \dots & \frac{\nu_{f-1}}{\nu_f} - \left[\frac{\nu_{f-1}}{\nu_f} \right] & 1 \\ \left[x_3 \frac{\nu_3}{\nu_f} \right] - x_3 \left[\frac{\nu_3}{\nu_f} \right] \dots & \dots & \left[x_3 \frac{\nu_{f-1}}{\nu_f} \right] - x_3 \left[\frac{\nu_{f-1}}{\nu_f} \right] & x_3 - 1 \end{vmatrix} = 0.$$

интеграл таким способом сводится к интегралу рациональной функции $\sin \psi$ и $\cos \psi$, который всегда можно взять посредством подстановки $u = \operatorname{tg} \frac{\psi}{2}$. Вид этого интеграла:

$$J = \int R \left(\frac{e_1 + e_2}{2} + \frac{e_1 - e_2}{2} \sin \psi, \frac{e_1 - e_2}{2} \cos \psi \right) \frac{e_1 - e_2}{2} \cos \psi d\psi.$$

Если подинтегральное выражение есть прямая функция своего аргумента, его можно также свести посредством подстановки $u = \operatorname{tg} \psi$ к интегралу рациональной функции от u .

Рассмотрим следующий пример:

1.
$$\int \sqrt{a^2 - x^2} dx.$$

Подстановка $x = a \sin \psi$, дает

$$(1) \quad a^2 \int \cos^2 \psi d\psi = \frac{a^2}{4} \int (1 + \cos 2\psi) d2\psi = a^2 \left[\frac{\psi}{2} + \frac{1}{4} \sin 2\psi \right] = \\ = \frac{1}{2} \left[a^2 \arcsin \frac{x}{a} + x \sqrt{a^2 - x^2} \right].$$

Определенный интеграл по либрации x будет

$$(2) \quad \oint \sqrt{a^2 - x^2} dx = a^2 \int_0^{2\pi} \cos^2 \psi d\psi = \pi a^2$$

2.
$$\int \frac{\sqrt{1-x^2}}{1-ax^2} dx.$$

Посредством подстановок $x = \sin \psi$ и $u = \operatorname{tg} \psi$ получаем

$$\int \frac{\cos^2 \psi}{1 - a \sin^2 \psi} d\psi = \int \frac{1}{1 + u^2 (1 - a)} \frac{du}{1 + u^2}.$$

Разложим подинтегральное выражение на частные дроби:

$$+ \frac{1}{a} \frac{1}{1 + u^2} - \frac{1}{a} \frac{1}{1 - a + u^2}.$$

Вследствие этого неопределенный интеграл будет равен

$$\int \frac{\sqrt{1-x^2}}{1-ax^2} dx = \begin{cases} \frac{1}{a} \arcsin u \mp \frac{\sqrt{1-a}}{a} \arcsin(\pm u \sqrt{1-a}) & \text{для } a \leq 1 \\ \frac{1}{a} \arcsin u \pm \frac{1}{a} \log \frac{1 \pm u \sqrt{a-1}}{1 \mp u \sqrt{a-1}} & \text{для } a \geq 1, \end{cases}$$

где при положительном $\sqrt{1-x^2}$ вместо u подставим значение $\frac{x}{\sqrt{1-x^2}}$.

В случае $a < 1$ интеграл, взятый по либрации x , будет равен

$$(3) \quad \oint \frac{\sqrt{1-x^2}}{1-ax^2} dx = \int_0^{2\pi} \frac{\cos^2 \psi}{1-a \sin^2 \psi} d\psi = \frac{2\pi}{a} (1-\sqrt{1-a}).$$

Вычисление определенного интеграла

$$J = \oint R(x, \sqrt{-Ax^2 + 2Bx - C}) dx$$

производится легко с помощью комплексного интегрирования.

Если x представить в комплексной плоскости, то функции R соответствует двухлистовая поверхность Римана с разветвлениями при корнях e_1 и e_2 ($e_1 > e_2$) подрадикального выражения.

Путь интегрирования охватывает линию соединения обоих корней; направление его показано на рис. 42.



Рис. 42.

Интеграл вычисляется легче всего, если путь интегрирования мы разобьем на отдельные пути, каждый из которых охватывает собой полюс функции. Тогда при обходе пути, избранном нами на рисунке 42, J будет равен сумме остатков подинтегральных выражений в этих полюсах (остаток равен увеличенным в $2\pi i$ раз коэффициентам при $\frac{1}{x-x_0}$ в ряде Лорана, развернутом для координаты полюса x_0):

$$J = - \sum \operatorname{Res} [R(x, \sqrt{-Ax^2 + 2Bx - C})].$$

Рассмотрим некоторые типы интегралов.

Группа 1.

$$(4) \quad \begin{aligned} J &= \oint x^\alpha \sqrt{-Ax^2 + 2Bx - C}^\beta dx \\ &= \oint x^{\alpha+\beta} \sqrt{-A + 2\frac{B}{x} - \frac{C}{x^2}} dx. \end{aligned}$$

Постоянные A , B и C — положительны. Если имеются нулевые места корня, а мы это предполагаем, то они находятся на положительной реальной оси. Отдельные полюсы подинтегрального выражения могут располагаться на $x=0$ и $x=\infty$.

Так мы имеем

$$\begin{aligned} J &= - \operatorname{Res}_0 [x^\alpha \sqrt{-Ax^2 + 2Bx - C}^\beta] \\ &\quad - \operatorname{Res}_\infty [x^\alpha \sqrt{-Ax^2 + 2Bx - C}^\beta]. \end{aligned}$$

На рис. 42 ясно изображены для этого случая первоначальный и деформированный пути интеграции. Здесь полюс $x = \infty$ лежит на конечном расстоянии. Корень на реальной оси вне отрезка e_1, e_2 является чисто мнимой величиной. Знаки его $+i$ от e_1 до ∞ и $-i$ от $-\infty$ до e_2 . $\Re\{f\}_\infty$ вычисляется как $\Re\{f\}_0$ подинтегрального выражения интеграла, в котором произведена подстановка $y = \frac{1}{x}$.

В силу того, что при отображении поверхности x на поверхность y обход пути интеграции сохраняется, мы получаем:

$$\begin{aligned} \Re\{f\}_\infty [x^\alpha \sqrt{-Ax^2 + 2Bx - C}^\beta] &= \\ &= -\Re\{f\}_0 [y^{-(\alpha+\beta+2)} \sqrt{-A + 2By - Cy^{2\beta}}]. \end{aligned}$$

Корень имеет знаки $-i$ от $\frac{1}{e_2}$ до $y = \infty$ и $+i$ от $-\infty$ до $\frac{1}{e_1}$

а) $\alpha = -1, \beta = +1$.

Сохраняя вышеупомянутое определение знаков, запишем необходимые для вычисления остатков ряда подинтегрального выражения по $x=0$ и $y=0$ в следующей форме:

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{x} \left(i\sqrt{C} + \frac{B}{i\sqrt{C}}x + \dots \right) \\ \text{и} & \\ & \frac{1}{y^2} \left(i\sqrt{A} + \frac{B}{i\sqrt{A}}y + \dots \right). \end{aligned}$$

Следовательно:

$$\Re\{f\}_0 = 2\pi\sqrt{C}$$

$$\Re\{f\}_\infty = 2\pi \frac{B}{\sqrt{A}}$$

и

$$\begin{aligned} J &= \oint \frac{1}{x} \sqrt{-Ax^2 + 2Bx - C} dx = \\ (5) \quad &= \oint \sqrt{-A + 2\frac{B}{x} - \frac{C}{x^2}} dx = 2\pi \left(\frac{B}{\sqrt{A}} - \sqrt{C} \right). \end{aligned}$$

б) $\alpha = -2, \beta = -1$

Интеграл для $x = \infty$ регулярен. Разложение в ряд по $x=0$ подинтегрального выражения дает

$$-\frac{1}{x^2} \left(\frac{1}{i\sqrt{C}} + \frac{B}{iC\sqrt{C}}x + \dots \right)$$

следовательно

$$\Re\{f\}_0 = -2\pi \frac{B}{C\sqrt{C}}$$

и

$$\begin{aligned}
 J_2 &= \oint \frac{1}{x^2} \sqrt{-Ax^2 + 2Bx - C}^{-1} dx = \\
 (6) \quad &= \oint \frac{1}{x^2} \sqrt{-A + 2\frac{B}{x} - \frac{C}{x^2}}^{-1} dx = 2\pi \frac{B}{C\sqrt{C}}.
 \end{aligned}$$

с) $\alpha = +2$, $\beta = -1$.

Интеграл для $x=0$ регулярный.

Разложение соответственного подинтегрального выражения по

$y = \frac{1}{x} = 0$ равно:

$$\frac{1}{y^2} \left[\frac{1}{i\sqrt{A}} + \frac{B}{iA\sqrt{A}} y + \frac{1}{2i} \left(3 \frac{B^2}{A^2\sqrt{A}} - \frac{C}{A\sqrt{A}} \right) y^2 + \dots \right].$$

Таким образом

$$\operatorname{Res}_{\infty} = -\frac{\pi}{\sqrt{A}} \left(3 \frac{B^2}{A^2} - \frac{C}{A} \right),$$

из чего

$$\begin{aligned}
 (7) \quad J_2 &= \oint \frac{x^2 dx}{\sqrt{-Ax^2 + 2Bx - C}} = \oint \frac{x dx}{\sqrt{-A + 2\frac{B}{x} - \frac{C}{x^2}}} = \\
 &= \sqrt{\frac{\pi}{A}} \left(3 \frac{B^2}{A^2} - \frac{C}{A} \right).
 \end{aligned}$$

Группа 2.

а) $\oint \frac{\sqrt{1-x^2}}{1-ax^2} dx$. Будем различать два случая:

1. В случае $a < 1$ полюсы, определенные нулевыми местами $1-ax^2$, лежат за пределами пути интегриации, охватывающего нулевые положения корня ± 1 ; в случае $0 < a < 1$ — на реальных осях. В случае $a < 0$ эти полюсы расположены на мнимых осях. Интеграл складывается из остатков при

$$x = \pm \sqrt{\frac{1}{a}} \quad \text{и} \quad x = \infty.$$

Корень — положительный и мнимый на положительных и реальных осях и отрицательно мнимый на отрицательных реальных осях.

Он положительно реален на отрицательных мнимых осях и отрицательно реален на положительных мнимых осях.

Придерживаясь соответственно этому знаков, мы видим, что разложение подинтегрального выражения по его полюсу $\pm \sqrt{\frac{1}{a}}$

будет начинаться следующим образом:

$$-\frac{i}{2a} \sqrt{1-a} \left(x \pm \sqrt{\frac{1}{a}} \right)^{-1} + \dots$$

Остатки для обоих полюсов равны:

$$\frac{\pi}{a} \sqrt{1-a}.$$

Значение обхода вокруг $x=\infty$ определится, как

$$+\operatorname{Res}_0 \left[\frac{1 \sqrt{y^2-1}}{y \sqrt{y^2-a}} \right].$$

Так как для положительных реальных значений вблизи нуля корень положительный и мнимый, разложение функции в ряд начинается

$$-\frac{i}{a} \frac{1}{y} + \dots,$$

из чего искомое значение будет $\frac{2\pi}{a}$ и, наконец,

$$(8) \quad J_4 = \oint \frac{\sqrt{1-x^2}}{1-ax^2} dx = \frac{2\pi}{a} (1 - \sqrt{1-a}).$$

2. $a > 1$. Полюсы $\pm \sqrt{\frac{1}{a}}$ лежат в интервале $(-1, +1)$ реальной оси, следовательно, внутри пути интегрирования. Для полюсов подинтегральное выражение не может быть прбинтегрируемо, вследствие чего этот случай исключается.

$$(b) \quad \oint \frac{x^2 - AB}{f(x) \sqrt{F(x)}}$$

$$c \quad f(x) = (A-x)(x-B), \quad F(x) = f(x) - ACx$$

Пусть A, B, C будут положительны и реальны, $A > B$ и C так выбрано, что $F(x)$ может принимать положительные значения.

Тогда нулевые места α, β реальны и лежат между A и B .

Подинтегральное выражение имеет в нулевых местах α и β простые разветвления; оно хотя равно здесь бесконечности, но остается интегрируемым. Простые полюсы лежат при A и B .

Обход вокруг $x=0$ дает некоторое дополнительное значение.

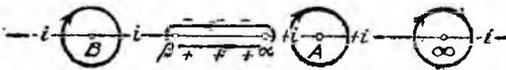


Рис. 48.

Знаки корня показаны на рис. 43.

Вблизи A начинается разложение в ряд подинтегрального выражения

$$+i \frac{1}{\sqrt{C}} (x-A)^{-1} + \dots$$

вблизи B начинается

$$-i \sqrt{\frac{B}{AC}} (x-B)^{-1} + \dots$$

Таким образом остатки будут равны:

$$\operatorname{Res}_A = -\frac{2\pi}{\sqrt{C}}, \quad \operatorname{Res}_B = +2\pi\sqrt{\frac{B}{AC}}$$

Используя подстановку $y = \frac{1}{x}$, находим

$$\operatorname{Res}_\infty = -\operatorname{Res}_0 \left[\frac{1}{y} \frac{1 - ABu^2}{(Ay - 1)(1 - Bu)} \cdot \frac{1}{\sqrt{(Ay - 1)(1 - Bu) - ACy}} \right],$$

где для положительных реальных значений y вблизи нуля корень имеет знак $+i$. Поэтому разложение начинается $-\frac{i}{y}$, и можно написать:

$$\operatorname{Res}_\infty = +2\pi.$$

Следовательно, имеем

$$(9) \quad J_5 = \oint \frac{x^2 - AB}{f(x)\sqrt{F(x)}} dx = 2\pi \left(\frac{1}{\sqrt{C}} - \sqrt{\frac{B}{AC} - 1} \right).$$

Кончая наши исследования такого типа интегралов, мы рассмотрим еще одну форму, а именно:

$$\oint R(x, \sqrt{-Ax^2 + 2Bx - C + \lambda f(x)}) dx,$$

где $\lambda f(x)$ должна играть роль некоторого поправочного члена.

Все наши соображения относительно точек разветвлений, знаков и пути интегрирования, прилагавшиеся нами при рассмотрении группы 1, и здесь остаются в силе.

Для того, чтобы взять интеграл, разложим подинтегральное выражение по λ . При этом необходимо иметь в виду, что разложение должно быть действительным для всего пути интегрирования. После этого интегрирование производится тем же путем, как это делалось выше; разница здесь заключается только в том, что в отдельных членах появляются точки разветвления e_1 и e_2 и полюсы $x=0$, $x=\infty$

$$\begin{aligned} \text{а) } J_6 &= \oint x^{-1} \sqrt{-Ax^2 + 2Bx - C + \frac{D}{x}} dx = \\ &= \oint \sqrt{-A + 2\frac{B}{x} - \frac{C}{x^2} + \frac{D}{x^3}} dx. \end{aligned}$$

При достаточно малом D разложение по $D=0$ сохраняет свою силу для всего пути интегрирования.

Мы органичимся только членами 1 порядка относительно D :

$$\begin{aligned} &\sqrt{-Ax^2 + 2Bx - C + \frac{D}{x}} = \\ &= \sqrt{-Ax^2 + 2Bx - C} + (-Ax^2 + 2Bx - C)^{-\frac{1}{2}} \frac{D}{2x} + \dots \end{aligned}$$

Поэтому получается

$$J_6 = J_1 + \frac{D}{2} J_2,$$

т. е.

$$(10) \quad J_6 = +2\pi \left(\frac{B}{\sqrt{A}} + \frac{1}{2} \frac{BD}{C\sqrt{C}} - \sqrt{C} \right)$$

$$\begin{aligned} \text{b) } J_7 &= \oint \frac{1}{x} \sqrt{-Ax^2 + 2Bx - C + Dx^3} dx = \\ &= \oint \sqrt{-A + 2\frac{B}{x} - \frac{C}{x^2} + Dx} dx. \end{aligned}$$

Разложение корня по степеням D дает:

$$\begin{aligned} &\sqrt{-Ax^2 + 2Bx - C + Dx^3} = \\ &= \sqrt{-Ax^2 + 2Bx - C} + (-Ax^2 + 2Bx - C)^{-\frac{1}{2}} \frac{D}{2} x^3 + \dots \end{aligned}$$

и если мы ограничимся членами 1-го порядка относительно D , то окончательно приходим к следующему результату:

$$\text{т. е.} \quad J_7 = J_1 + \frac{D}{2} J_3$$

$$(11) \quad J_7 = 2\pi \left(\frac{B}{\sqrt{A}} - \sqrt{C} \right) + \frac{\pi}{2} \frac{D}{\sqrt{A^3}} \left(3\frac{B^2}{A} - C \right).$$

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Предисловие	3
-----------------------	---

Введение

Основные физические положения

§ 1. Развитие квантовой теории осциллятора из теории излучения	5
§ 2. Общее понятие квантовой теории	10
§ 3. Представление о строении атома и молекулы	15

Глава первая

Теория Гамильтона-Якоби

§ 4. Уравнения движения и принцип Гамильтона	20
§ 5. Канонические уравнения	23
§ 6. Циклические переменные	27
§ 7. Канонические преобразования	31
§ 8. Дифференциальное уравнение Гамильтона-Якоби	40

Глава вторая

Периодические и многопериодические движения

§ 9. Периодические движения с одной степенью свободы	48
§ 10. Адиабатические инварианты переменных действия и квантовые условия для одной степени свободы	55
§ 11. Принцип соответствия для одной степени свободы	62
§ 12. Применение к ротатору и агармоническому осциллятору	65
§ 13. Многопериодические функции	74
§ 14. Разделимые многопериодические системы	79
§ 15. Общие многопериодические системы. Однозначность переменных действия	89
§ 16. Адиабатическая инвариантность переменных действия и квантовые условия для многих степеней свободы	98
§ 17. Принципы соответствия для многих степеней свободы	102
§ 18. Метод вековых возмущений	110
§ 19. Квантовая теория волчка и применение ее к молекулярной модели	113
§ 20. Связь между вращением и колебанием в двухатомных молекулах	

Глава третья

Системы с одним оптическим электроном

§ 21. Движение в центральном поле	133
§ 22. Кеплеровское движение	142
§ 23. Водородоподобные спектры	151
§ 24. Расположение серий неводородоподобных спектров	154
§ 25. Оценка значений энергии внешних траекторий в неводородоподобных спектрах	158
§ 26. Формула Ридберга-Ритца	164
§ 27. Поправки Ридберга для внешних путей и поляризуемость остова атома	167
§ 28. Проникающие траектории	171
§ 29. Рентгеновские спектры	176
§ 30. Строение атома и химические свойства	181
§ 31. Истинные квантовые числа оптических термов	186

§ 32. Периодическая система элементов	192
§ 33. Кеплеровское движение в свете теории относительности	202
§ 34. Эффект Зеемана	208
§ 35. Эффект Штарка в водородном атоме	213
§ 36. Интенсивность линий в штарковском эффекте водородного атома	220
§ 37. Вековые движения водородного атома в электрическом поле	230
§ 38. Движение водородного атома в перекрестных электрическом и магнитном полях	235
§ 39. Проблема двух центров	242

Глава четвертая

Теория возмущения

§ 40. Значение теории возмущения для атомной механики	247
§ 41. Возмущение невырожденной системы	249
§ 42. Применение к гармоническому осциллятору	256
§ 43. Возмущения собственно вырожденной системы	261
§ 44. Пример случайного вырождения	264
§ 45. Фазовые соотношения боровских атомов и молекул	269
§ 46. Предельное вырождение	275
§ 47. Фазовые соотношения для любой точности приближения	282
§ 48. Нормальное состояние атома гелия	285
§ 49. Возбужденный атом гелия	292

Приложение

I. Две теоремы о числах	300
I. Элементарное и комплексное интегрирование	303

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
24	2 сверху	способом преобразования Лежандра, то решение уравнения (1) в форме (2) будет: $H = \sum_R q_k p_k - L$	посредством преобразования Аежандра $H = \sum q_k p_k - L$, то решение уравнения (1) можно привести к форме (2)
30	1 формула сверху	$\dot{\varphi}$	$\dot{\varphi}$
33	3 формула снизу	\mp	\pm
33	2 формула снизу	\pm	\mp
38	3 формула сверху	$\sqrt{2m \omega a \cos \varphi}$	$\sqrt{2m \omega a \cos \varphi}$
39	9 сверху	$q_k p_k$	$q^k p_k$
46	4 снизу	$\dot{\varphi}$	$\dot{\varphi}$
47	2 сверху	Если $a_2 = -a_3$	Если $a_2 \neq a_3$
53	1 формула сверху	$\sqrt{W + D \cos q} dq$	$\sqrt{W + D \cos q} dq$
65	1 формула сверху	$= \sqrt{\quad}$	$q = \sqrt{\quad}$
74	1 сверху	центричного	ацентричного
74	1 сверху	гармонически	ангармонически
79	20 сверху	угловых и действующих переменных	угловых переменных и переменных действия
81	1 сверху	J	J_y
81	16 снизу	безмысленно	сохраняет смысл
87	1 сверху	тождественности соизмерений	отсутствия тождественной соизмеримости
89	12 снизу	$w_x - w$	$w_x - w_y$
90	18 сверху	q_k	$\sin q_k$
97	14 сверху	при условии (C) в преобразовании J_p не появляется w_l	условие C не запрещает w_l появиться в преобразовании J_p
99	3 сверху	или	н
102	8 сверху	поддаются	не поддаются
103	2 формула сверху	$J_\alpha = J_\alpha^0 + \tau_\alpha \lambda$	$J_\alpha = J_\alpha^0 - \tau_\alpha \lambda$
107	21 снизу	и угловая переменная будут постоянны	постоянен и есть переменная действия
110	1 снизу	w	w_p
114	19 сверху	одно из них	три из них определяют
120	6 сверху	Основываясь на этом установим зависимость $w_{\text{электр.}}$	Оставляя в стороне зависимость $w_{\text{электр.}}$
125	3 сверху	разсматривая	запрещая

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
134	4 сверху	многочисленными обыкновенными	такими исключительными
135	1 формула снизу	$\mu [r r]$	$\mu [r\dot{r}]$
140	16 сверху	длину	долготу
140	13 снизу	Узловую длину	долготу восходящих узлов
147	2 формула сверху	$\left(1 + \frac{3}{2}\right)$	$\left(1 + \frac{3}{2} \epsilon^2\right)$
155	20 снизу	диффузионная	диффузная
158	20 снизу	выборочных правил	правил отбора
162	8 сверху	меньше	больше
172	1 формула сверху	c	c_s
176	16 сверху	спиральные	сернальные
184	7 сверху	определяемых	отделяемых
184	17 сверху	не должна	должна
185	13 сверху	качественных	количественных
194	14 сверху	— 1	1_1
207	6 снизу	выборные правила	правила отбора
212	10 снизу	отличаются	не отличаются
231	4 сверху	$-\frac{3}{2} \epsilon a$	$-\frac{3}{2} \epsilon a$
236	2 формула сверху	$m [r\dot{r}] = e [Cr] + \frac{e}{c} [r \dot{r}]$	$m [r\ddot{r}] = e [Cr] + \frac{e}{c} [r[Cr]]$
240	17 снизу	отрицательные сферы	иррациональные конусы
242	12 сверху	.	"
242	17 сверху	.	"
242	20 сверху	.	"
269	7 снизу	соизмеримы	несоизмеримы
275	16 сверху	вместо	в точке

	1 ₁	2 ₁ 2 ₂	3 ₁ 3 ₂ 3 ₃	4 ₁ 4 ₂ 4 ₃ 4 ₄	5 ₁ 5 ₂ 5 ₃ 5 ₄ 5 ₅	6 ₁ 6 ₂ 6 ₃ 6 ₄ 6 ₅ 6 ₆	7 ₁ 7 ₂ 7 ₃
1 H	1						
2 He	2						
3 Li	2	1					
4 Be	2	2					
5 B	2	2 1					
6 C	2	2 (2)					
10 Ne	2	8					
11 Na	2	8	1				
12 Mg	2	8	2				
13 Al	2	8	2 1				
14 Si	2	8	2 (2)				
18 A	2	8	8				
19 K	2	8	8	1			
20 Ca	2	8	8	2			
21 Sc	2	8	8 1	(2)			
22 Ti	2	8	8 2	(2)			
29 Cu	2	8	18	1			
30 Zn	2	8	18	2			
31 Ga	2	8	18	2 1			
36 Kr	2	8	18	8			
37 Rb	2	8	18	8	1		
38 Sr	2	8	18	8	2		
39 Y	2	8	18	8	(2)		
40 Zr	2	8	18	8 2	(2)		
47 Ag	2	8	18	18	1		
48 Cd	2	8	18	18	2		
49 In	2	8	18	18	2 1		
54 X	8	8	18	18	8		
55 Cs	2	8	18	18	8	1	
56 Ba	2	8	18	18	8	2	
57 La	2	8	18	18	8 1	(2)	
58 Ce	2	8	18	18	8 1	(2)	
59 Pr	2	8	18	18 2	8 1	(2)	
71 Cp	2	8	18	32	8 1	(2)	
72 Hf	2	8	18	32	8 2	(2)	
79 Au	2	8	18	32	18	1	
80 Hg	2	8	18	32	18	2	
81 Tl	2	8	18	32	18	2 1	
86 Nt	2	8	18	32	18	8	
87 —	2	8	18	32	18	8	1
88 Ra	2	8	18	32	18	8	2
89 Ac	2	8	18	32	18	8 1	(2)
90 Th	2	8	18	32	18	8 2	(2)
118 —	2	8	18	32	32	18	8