МЕТОДЫ АНАЛИЗА СЛОЖНЫХ СПЕКТРОВ, В ЧАСТНОСТИ СПЕКТРА ЖЕЛЕЗА [1]).

В. Гротриан.

Деятельность естествоиспытателя часто сравнивают с задачей разгадывания загадок природы. Мы не собираемся здесь обсуждать вопрос о том, применимо ли это сравнение ко всем областям научного исследования, но нам кажется, что оно дает верное представление о той задаче, которая встает перед спектроскопистом, занимающимся разыскиванием закономерностей в строении спектров. Ведь характерная особенность загадок заключается в сознательном затемнении истинных соотношений между предметами и явлениями, и, действительно, при изучении спектров невольно создается впечатление, что природа сознательно и преднамеренно стремилась тщательно скрыть закономерные соотношения, существующие между спектральными линиями. Несколько специализируя нашу аналогию, мы можем сравнить задачу анализа или „распутывания" спектров с известной задачей „хода шахматного коня". В ребусах этого типа отдельные слоги кажутся расположенными совершенно беспорядочно. Подобно этому и в спектрах смежные линии (т.-е. линии, соответствующие почти одинаковым длинам волн) часто не имеют ничего общего между собою. Первейшая задача спектроскописта — найти общее правило, с помощью которого можно было бы разыскивать связи между линиями, т.-е. найти правило, аналогичное правилу хода коня в шахматной задаче. Правило это давно уже найдено и носит название комбинационного принципа Ридберга-Ритца. В истолковании современной теории атома правило это соответствует Боровскому „условию частоты", которое гласит, что излучение каждой из спектральных линий обусловливается переходом атома из одного квантового состояния в другое (ход коня) и частота излучения ν пропорциональна изменению энергии $E_1 - E_2$, соответствующему этому скачку, — другими словами, что

$$\nu = \frac{E_1 - E_2}{h}.$$

---

[1]) Напечатано в „Naturwissenschaften", *12*, p. 545 (1924).

Вторая часть задачи состоит в применении этого правила к разысканию закономерных соотношений между линиями какого-нибудь определенного спектра. Как известно, для многих спектров удалось разрешить и эту задачу. Удалось это потому, что природа была настолько предупредительна, что включила в свой сборник спектральных задач как сложные, так и простые загадки, так что человек, переходя от легкого к трудному, мог постепенно совершенствоваться в решении этих загадок. Можно сказать, что в настоящее время проанализированы как простые, так и не слишком сложные спектры. Найденные при этом законы носят название **сериальных законов линейных спектров**. Характерная особенность этих законов сводится к тому, что уровни энергии атомов, между которыми происходят квантовые скачки, могут быть расположены в отдельные ряды, которые мы назовем энергетическими лестницами. Однако расстояния между ступенями каждой такой лестницы не равны друг другу, как в обыкновенной лестнице, а все больше и больше убывают по мере подъема вверх, как это схематически изображено на рис. 1. При перескоках атома различных ступеней какой-нибудь энергетической лестницы, например лестницы $k=2$, на одну и ту же ступень какой-нибудь другой лестницы, например на первую ступень лестницы $k=1$, т.-е. при перескоках внешнего электрона атома с ряда квантовых орбит на какую-нибудь другую определенную квантовую орбиту, получается ряд спектральных линий, образующих так называемую спектральную серию. Частоты этих спектральных линий пропорциональны длине вертикальных отрезков между ступенями [1]).

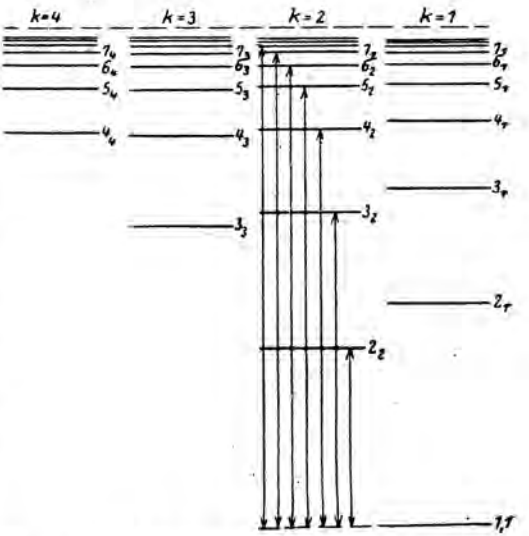

Рис. 1. Схематическое изображение ступеней энергии атома с простыми спектральными линиями. Низшая ступень 1_1 соответствует нормальному состоянию атома. Ступени с одинаковыми азимутальными квантовыми числами k образуют ряды, стремящиеся к одному и тому же пределу. Этот предел, отмеченный штриховой линией, соответствует состоянию отделения электрона, т.-е. состоянию ионизации.

---

[1]) Чтобы облегчить понимание дальнейшего, напомним, что каждое квантовое состояние атома определяется прежде всего двумя квантовыми числами n и k. Главное квантовое число n возрастает при подъеме вдоль каждой из энергетических лестниц, тогда как „добавочное" или азимутальное квантовое число k, одинаково

Во всех тех спектрах, которые удалось проанализировать вплоть до самого последнего времени, были найдены подобные серии; сериальные закономерности являются основной характеристикой этих спектров. Удалось распределить по сериям спектральные линии элементов 1-й, 2-й и 3-й и частично 4-й группы периодической системы, а также благородных газов гелия и неона. Однако все эти разгаданные загадки принадлежат либо к легким задачам, либо к задачам средней трудности. Приблизительной мерой сложности спектра является число принадлежащих ему линий. Спектры перечисленных элементов хотя и не принадлежат к спектрам с малочисленными линиями, но вместе с тем, за исключением спектра неона, не могут быть отнесены также и к тем обильным линиями спектрам, в которых линии, фигурально выражаясь, лежат вплотную друг к другу. Такие совсем уже сложные спектры принадлежат преимущественно элементам, стоящим в первых половинах длинных периодов системы элементов, т.-е. тем элементам, в которых, с точки зрения атомной физики, происходит, по Бору, заполнение внутренних групп электронов; таковы, например, элементы от скандия до никеля. Еще недавно мы были совершенно беспомощны перед задачей анализа этих спектров, но в самое последнее время был найден ключ к разгадке этих сложных спектров. Задача этой статьи — рассказать о достигнутых в этой области успехах.

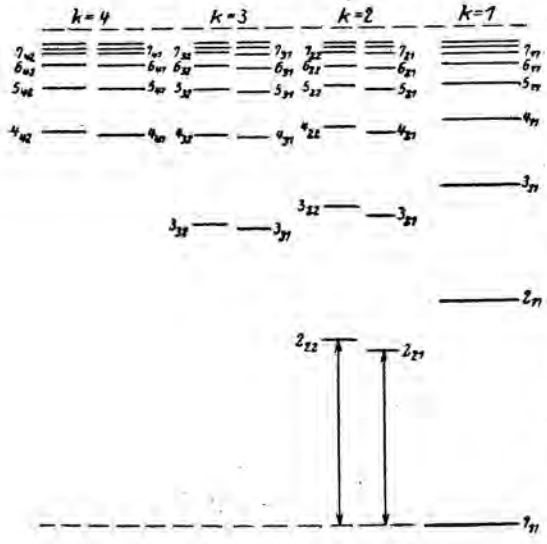

Рис. 2. Схематическое изображение ступеней энергии атома с дублетными спектрами. Каждая ступень лестниц с $k \geqslant 2$ распадается на две близких друг другу ступени.

Тогда как характерной особенностью ранее проанализированных спектров являлось наличие серий, в сложных спектрах сериальные закономерности отходят на второй план, хотя это, конечно, не значит,

---

для всех ступеней каждой лестницы. На рис. 1 у каждой ступени лестниц стоит Боровский символ n_k, характеризующий соответствующее состояние атома. Согласно принципу отбора в нормальных условиях могут иметь место только такие квантовые скачки, которые соответствуют изменению числа k на ± 1. Другими словами, скачок происходит не между ступенями одной и той же лестницы, а всегда со ступени одной какой-нибудь лестницы на ступень соседней лестницы. *Ред.*

что в этих спектрах серии вообще отсутствуют. В сложных спектрах на первый план выступает другая характерная особенность, в менее общей форме встречающаяся и в ранее проанализированных спектрах. Она состоит в том, что спектральные линии бывают либо простыми, либо образуют дублеты и триплеты, т.-е. группы, состоящие из двух либо трех линий, при чем разность частот, входящих в такую группу линий, повторяется и в других группах. В последнее время выяснилось, что, помимо дублетов и триплетов, могут встречаться также и квартеты, квинтеты, секстеты и т. д., т.-е. более сложные группы линий, получившие общее название **мультиплетов**. Это обобщение оказалось чрезвычайно плодотворным и, будучи приложено к анализу сложных спектров, в короткое время привело в целом ряде случаев к замечательным успехам.

Чтобы рассказать о характерных особенностях этих кратных или мультиплетных спектрах, мы должны начать с простейшего случая дублетного спектра. Двухкратность линий дублетных спектров объясняется тем, что все уровни энергии атома, для которого $k \geqslant 2$, оказываются расщепленными на-двое (см. рис. 2). Каждая ступень лестниц, изображенных на рис. 1 (за исключением той лестницы, для которой $k=1$), распадается на две близких друг к другу ступени. Расстояния между двумя такими соседними ступенями убывают по мере возрастания n, т.-е. по мере поднятия вверх по лестнице. Переходам атома, например, с одной из двух нижних ступеней лестницы $k=2$ на первую ступень лестницы $k=1$ соответствуют две линии, частота которых пропорциональна расстоянию между ступенями, т.-е. пропорциональна длине проведенных на рисунке вертикальных стрелок. Две таких линии образуют дублет, например, двойную линию D натрия.

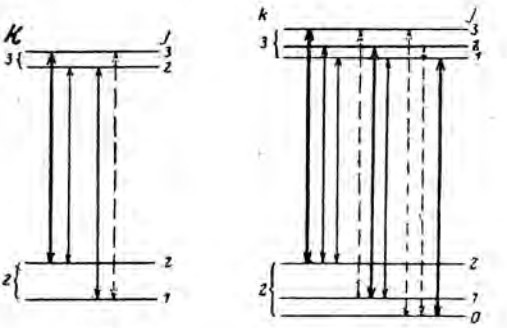

Рис. 3. Рис. 4.

Диаграмма ступеней энергии Ридберговского полного дублета. Толщина вертикальных линий является приблизительной мерой интенсивности соответствующей спектральной линии. Спектральная линия, соответствующая штриховой вертикальной линии, при нормальных условиях возбуждения не возникает.

Несколько сложнее случай переходов атома с каких-либо двух ступеней лестницы $k=3$ на две ступени лестницы $k=2$. Этот случай изображен отдельно на рис. 3. При этом оказывается, что из четырех возможных переходов фактически осуществляются только три. Эти три линии образуют так называемый полный дублет **Ридберга**, хотя лучше было бы называть их неполным дублетом. Отсутствие одной из четырех возможных линий имеет принципиальное значение. Оно

заставляет предполагать, что мы имеем дело с запретом, налагаемым принципом отбора, аналогичным известному запрету тех квантовых скачков, при которых k меняется не на ± 1. И действительно, Зоммерфельд показал, что отсутствие в полном дублете четвертой линии можно объяснить, если ввести (сначала чисто формальным образом) третье квантовое число j, названное им внутренним квантовым числом [1]). Ведь несомненно, что имеющая место при расщеплении энергетических уровней кратность состояний атома не может быть описана с помощью двух только квантовых чисел n и k. Различным ступеням, происшедшим путем расщепления ступеней энергетических лестниц рисунка 1, приписываются различные значения внутреннего квантового числа j, так что каждая ступень однозначно определяется тремя квантовыми числами n, k и j или символом n_{kj}.

На рис. 2 у каждой ступени проставлено соответствующее ей значение этого символа. В случае полного дублета отдельным ступеням соответствуют значения числа j, указанные на рис. 3. Отсутствие четвертой линии станет понятным, если допустить справедливость правила отбора: при нормальных условиях возбуждения спектров имеют место лишь такие квантовые переходы, при которых число j либо остается неизменным, либо меняется на ± 1, т.-е.

$$j \begin{cases} \nearrow j+1 \\ \longrightarrow j \\ \searrow j-1 \end{cases}.$$

И действительно, с помощью внутренних квантовых чисел удалось в систематическом порядке так пронумеровать уровни энергии как в дублетных, так и в триплетных спектрах, что как существование фактически наблюдаемых линий, так и отсутствие некоторых из возможных линий может быть с поразительной точностью предсказано на основании двух правил отбора (для k и для j). Рис. 4 относится к случаю триплетов, в котором ступени всех лестниц, для которых $k \geqslant 2$, расщепляются на три близких друг к другу ступеньки; на рисунке изображены переходы между тремя ступеньками лестницы $k=3$ и тремя ступенями лестницы $k=2$. Из 9 возможных переходов осуществляются лишь 6 (запрещенные переходы изображены пунктиром) и притом как раз те, которых и нужно ожидать согласно правилу отбора, руководствуясь приведенными на рисунке значениями квантового числа j. Эти шесть линий образуют собою так называемый полный триплет Ридберга.

---

[1]) Физическое значение внутреннего квантового числа вначале оставалось невыясненным. Впоследствии теоретические рассуждения привели к заключению, что число j определяет собой общую величину момента вращения атома.

Можно попытаться обобщить эти найденные для дублетов и триплетов закономерности на случай квартетов, квинтетов и вообще мультиплетов. Естественно предположить, что, например, в случае квинтетов каждая ступень рис. 1 расщепится на пять ступенек. Однако законы кратных спектров не так уж просты, что явствует хотя бы из того, что ступени лестницы $k=1$ остаются нерасщепленными как в дублетах, так и в триплетах. Но прежде чем обратиться к этим вопросам мы вкратце рассмотрим те методы, с помощью которых оказалось возможным разыскать в хаосе близких между собою линий сложных спектров группы линий, принадлежащих к одному и тому же мультиплету, т.-е. группы линий, аналогичные изображенным на рис. 3 и 4 полным дублетам и триплетам.

Первое вспомогательное средство, оказавшее ценные услуги при разыскании родственных между собою линий, носит экспериментальный характер. В течение ряда лет американский физик А. Кинг (A. King) исследовал условия чисто температурного возбуждения спектров большого числа элементов, главным образом паров металлов. Исследуемый элемент помещался в электрическую печь, сущность устройства которой ясна на рис. 5. Переменный ток низкого напряжения силою в несколько сот или тысяч ампер подводится через две толстые, охлаждаемые водою медные трубы Z_1 и Z_2 и через две графитовых муфты G к графитовой трубе R, которая нагревается токами примерно до 3000°. Внутрь трубы вводятся те металлы, пары которых предполагается исследовать. Вся печь помещается в железном цилиндре M, в котором может быть создан либо вакуум, либо повышенное давление, смотря по тому, при каких именно условиях нужно исследовать испускание спектров. Излучение находящихся внутри графитовой трубы газов и паров наблюдается в продольном направлении сквозь два стеклянных или кварцевых окошка F_1 и F_2, вделанных в боковые стенки железного цилиндра. На рис. 6 приведен снимок с печи Кинга новейшей конструкции, специально предназначенной для наблюдений в вакууме. Крышка, изображенная приподнятой, во время функционирования печи опускается и герметически прилегает к нижней плите.

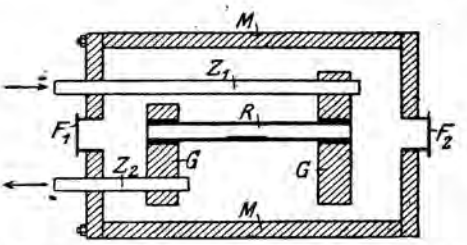

Рис. 5. Схема электрической печи по Кингу. Z_1 и Z_2—медные трубы для проточной воды (охлаждение); G—графитовые муфты; R — графитовая труба; M — охлаждаемый водой железный цилиндр; F_1 F_2—стеклянные или кварцевые окна.

Систематическое изучение зависимости интенсивностей линий какого-нибудь спектра от температуры ведет к подразделению этих линий по температурным классам. К классу I относятся те линии,

которые появляются уже при низких температурах, к классам II, III и IV принадлежат линии, появляющиеся при средних, высоких и наивысших температурах. На рис. 7 приведены снимки маленького участка спектра железа, при чем *a* есть спектр дуги, а *b*, *c* и *d* — спектры, снятые в печи при 2600°, 2000° и 1600° С. На этих снимках ясно видно, как из чрезвычайно многочисленных линий дугового спектра при понижении температуры исчезает все большее и большее количество линий. В конце концов остается сравнительно мало линий, при чем не все из остающихся линий отличаются особенно большой интенсивностью в дуговом спектре. Одновременное исчезновение ряда линий указывает на принадлежность их к одной и той же группе мультиплетов. Действительно, при температурном возбуждении спектров часть атомов исследуемого элемента переходит в состояние большей энергии, другими словами, определенная доля атомов находится в состояниях, соответствующих высшим ступеням наших энергетических лестниц, при чем при повышении температуры достигаются все более и более высокие ступени. При обратном скачке вниз атомы излучают спектральные линии, соответствующие этой ступени. Так как линии, принадлежащие к одному и тому же мультиплету, исходят из очень близких друг к другу ступеней, то линии эти должны впервые появляться при одной и той же температуре и будут, следовательно, отнесены к одному и тому же температурному классу.

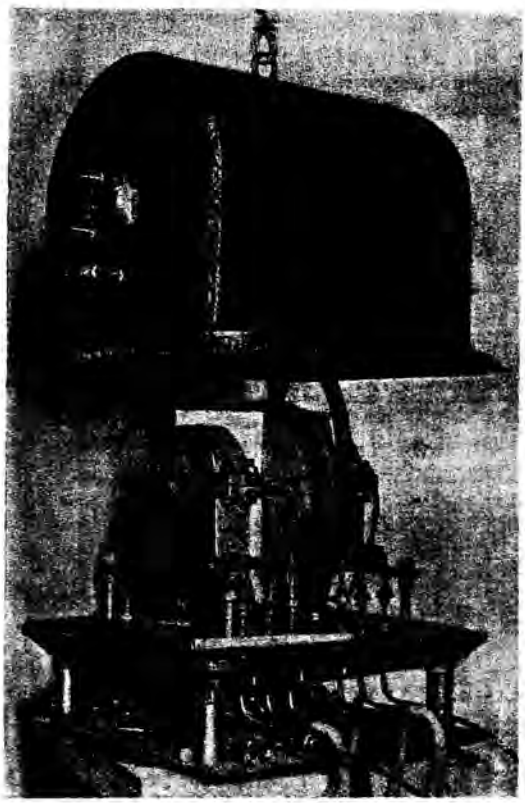

Рис. 6. Спектральная печь по Кингу новой конструкции для наблюдений в вакууме. Проводка тока и воды осуществлена через подставку. Крышка при опыте опускается и герметически прилегает к нижней плите. Спереди на нижней плите лежит для образца графитовая трубка; ее длина 30 *см*, просвет 13 *мм*.

Стало быть, при разыскивании мультиплетов всегда следует искать закономерно связей между линиями одного и того же температурного класса. Это указание, конечно, еще не является решением

задачи, но все же существенно облегчает только еще начинающуюся и все еще довольно кропотливую работу. Закономерные связи распознаются по наличию между различными линиями одинаковых расстояний (в шкале частот). Помножив эти разности частот на Планковскую постоянную h, мы получим не что иное как разность энергий между соседними ступенями энергетической лестницы. Чтобы пояснить, каким именно путем распознается принадлежность линий к одному и тому же мультиплету и каково строение мультиплетов, лучше всего будет обратиться к конкретному примеру.

Но прежде дадим краткую историческую справку о ходе развития излучения мультиплетов. Первые мультиплеты были найдены А. Каталаном (Catalan) в спектре марганца и почти одновременно с ним, но независимо от него, Хильдой Гизелер (H. Gieseler) в спектре

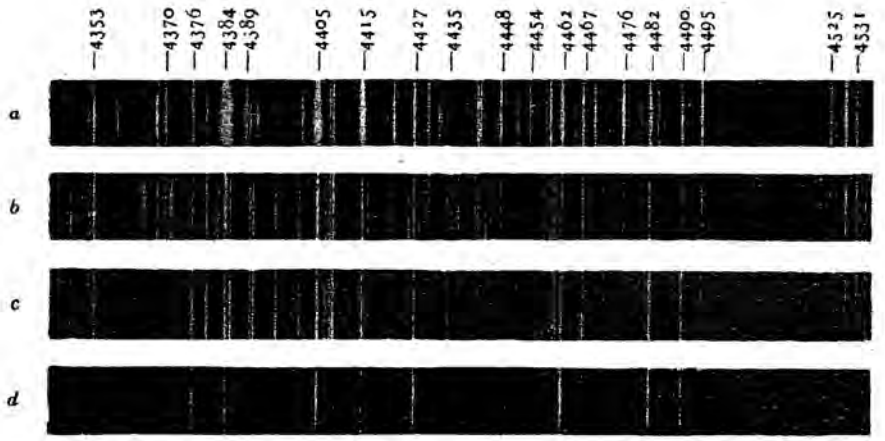

Рис. 7. Часть спектров железа по снимкам Г. Кинга. a—дуговой спектр, b, c и d—спектр, полученный при помощи печки Кинга при температурах в 2600, 2000 и 1600° С. Видно, что с понижением температуры от дугового спектра, богатого линиями, остается немного характерных линий.

хрома (в 1922 году). Название „мультиплет" было введено Каталаном. Зоммерфельд дал Каталановским мультиплетам теоретическое истолкование. Очень важные работы об общей структуре кратных спектров и особенно о Зеемановском эффекте в них принадлежат Ландэ и Бакку, к этим работам мы еще впоследствии вернемся. В поисках мультиплетов в сложных спектрах, помимо названных, приняли также участие в особенности американские физики, в частности сотрудники Bureau of Standards в Вашингтоне, добившиеся ряда рекордных результатов. Здесь нужно назвать Меджерса (W. F. Meggers), Уолтерса (F. M. Walters), Киссов (C. C. и H. K. Kiess). Особенно подробно удалось проанализировать спектр железа. Спектр

железа является одним из наиболее интересных изо всех спектров, благодаря обилию в нем ярких, характерных линий. Кроме того, линии этого спектра измерены наиболее точно. Многие из линий железа являются так называемыми нормалями второго порядка, длина волны которых измерена интерференционными методами с точностью до немногих тысячных долей Ангстрема. Еще недавно мы были беспомощны перед этим хаосом линий; закономерностей в спектре железа, которые обладали бы признаками реальности, вовсе не было известно, пока, наконец, Ф. М. Уолтерсу не удалось найти в этом спектре 20 мультиплетов. Кайзер и Конен в 7-ом томе своего „Handbuch der Spektroskopie" отметили этот успех следующими словами: „Но все же Уолтерсу удалось, наконец, приподнять уголок завесы, лежащей на спектре железа". И действительно, эти 20 мультиплетов явились началом и основой дальнейшего распутывания спектра железа, которое к настоящему времени настолько продвинулось вперед, что можно говорить уже не об уголке, а о значительной части завесы, ибо около 600 линий железа уже расположено по мультиплетам.

Квантово-теоретическое истолкование Уолтерсовских мультиплетов было дано независимо друг от друга Каталаном, Х. Гизелер и автором этой статьи и, наконец, особенно подробно О. Лапортом, который нашел 11 новых мультиплетов и пришел к ряду интересных выводов об общем спектре железа. В последнее время Уолтерс и Лапорт вновь нашли ряд новых мультиплетов. Во всех тех случаях, когда указанные исследователи трактуют об одинаковых вопросах, они приходят к совершенно тождественным выводам. Как распределение линий по мультиплетам, так и квантово-теоретическое истолкование их почти лишено всякого произвола, так что не может быть никакого сомнения в том, что найденные закономерности носят действительно реальный характер. Правда, при большом обилии линий в сложных спектрах можно было бы опасаться того, что числовые совпадения случайны. Но как раз в случае спектра железа длины волн известны с такой необычайной точностью, что возможность подобной ошибки исключена. Числовые закономерные соотношения между линиями выполняются с точностью, вполне соответствующей точности измерений. В виду этого, а также в виду того, что спектр железа вообще представляет особый интерес, мы выберем из спектра железа один из мультиплетов и на его примере поясним сущность вновь найденных спектральных законов.

В таблице I приведена числовая схема одного из мультиплетов железа, из которой легко усмотреть числовые соотношения между частотами отдельных линий. (См. табл. стр. 195.)

Собственно говоря, в таблице приведены не частоты линий, а так называемые „волновые числа", т.-е. обратные значения длин

ТАБЛИЦА I.

j	$k=3$				
	0	1	2	3	4
$k=4$					
	80 *R*	80 *R*	20 *R*		
1	3745,900				
	26688,31 *−89,91*	−26778,22 *−184,11*	−26962,43	—	—
		106,77	*106,70*		
		125 *R*	100 *R*	20 *r*	
2	—	3748,246	3722,565	3683,056	
		26671,4 *−184,2*	−26855,57 *−288,09*	−27143,66	—
			164,88	*164,90*	
			150 *R*	*150 R*	20 *r*
3	—	—	3745,563	3705,567	3649,308
			26690,69 *−288,07*	−26978,76 *−415,91*	−26394,67
				227,88	*227,85*
				200 *R*	100 *R*
4	—	—	—	3737,135	3679,915
				26750,88 −415,94	−27166,82
					292,29
					300 *R*
5	—	—	—	—	3719,938
					26874,53

волн, измеренных в сантиметрах[1]). Для каждой линии приведено: в первой строчке ее интенсивность (например, 80 *R*), во второй — длина волны в единицах Ангстрема, а в третьей — волновое число. Символ *R* означает, как обычно, что линия в значительной мере обратима в дуговом спектре, символ *r* — что она слабо обратима[2]). Между волновыми числами смежных линий приведены (отпечатанные курсивом) разности этих чисел. Из таблицы явствует, что одна и та же разность волновых чисел встречается дважды, между двумя различными парами линий (например, разность 415,95, и 415,97). Эти повторяющиеся значения разностей и создают связь между отдельными линиями всей группы. Только две линии 3745,900 и 3719,938 висят, так сказать,

[1]) Как известно, волновое число $\frac{1}{\lambda}$ связано с частотою ν, т.-е. с числом колебаний в секунду, следующим соотношением $\nu = c \cdot \frac{1}{\lambda}$, где c есть скорость света.

[2]) Линия называется обратимой, если она заметно поглощается в том самом газе или паре, который испускает ее при свечении. При большой плотности паров интенсивность центральной части обратимых линий благодаря поглощению заметно падает (аналогия фраунгоферовым линиям). *Прим. переводчика.*

в воздухе, ибо разности 292,29 и 89,91 встречаются лишь по одному разу. Однако принадлежность этих линий к рассматриваемой группе непосредственно следует из результатов опытов в электрической печи (все линии этой группы принадлежат к 1-му температурному классу Кинга), а также и из существования некоторых других закономерных соотношений, к рассмотрению которых мы вскоре перейдем.

Каково квантово-теоретическое истолкование рассмотренной группы линий? Легко усмотреть, что эта группа линий возникает путем комбинации двух пятикратных уровней энергии и что поэтому мы имеем дело с системой квинтетов. Далее, мы замечаем, что в квадратной таблице I ряд отмеченных штрихами мест остается

ТАБЛИЦА II.

$j \backslash k$	0	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7
	Сингулеты $r=1$							Дублеты $r=2$						
1	n^1_{10}							n^2_{11}						
2		n^1_{21}						n^2_{21}	n^2_{22}					
3			n^1_{32}						n^2_{32}	n^2_{33}				
4				n^1_{43}						n^2_{34}				
5					n^1_{54}					n^2_{54}	n^2_{55}			
	Триплеты $r=3$							Квартеты $r=4$						
1		n^3_{11}							n^4_{12}					
2	n^3_{20}	n^3_{21}	n^3_{22}					n^4_{21}	n^4_{22}	n^4_{23}				
3		n^3_{31}	n^3_{32}	n^3_{33}				n^4_{31}	n^4_{32}	n^4_{33}	n^4_{34}			
4			n^3_{42}	n^3_{43}	n^3_{44}				n^4_{42}	n^4_{43}	n^4_{44}	n^4_{45}		
5				n^3_{53}	n^3_{54}	n^3_{55}				n^4_{53}	n^4_{54}	n^4_{55}	n^4_{56}	
	Квинтеты $r=5$							Секстеты $r=6$						
1			n^5_{12}							n^6_{13}				
2		n^5_{21}	n^5_{22}	n^5_{23}					n^6_{22}	n^6_{23}	n^6_{24}			
3	n^5_{30}	n^5_{31}	n^5_{32}	n^5_{33}	n^5_{34}			n^6_{31}	n^6_{32}	n^6_{33}	n^6_{34}	n^6_{35}		
4		n^5_{41}	n^5_{42}	n^5_{43}	n^5_{44}	n^5_{45}		n^6_{41}	n^6_{42}	n^6_{43}	n^6_{44}	n^6_{45}	n^6_{46}	
5			n^5_{52}	n^5_{53}	n^5_{54}	n^5_{55}	n^5_{56}		n^6_{52}	n^6_{53}	n^6_{54}	n^6_{55}	n^6_{56}	n^6_{57}

незамещенным, т.-е. что соответствующие линии отсутствуют. Попытаемся объяснить существование наблюденных линий и отсутствие ненаблюденных с помощью принципа отбора, примененного ко внутренним квантовым числам. Это оказывается возможным, если приписать вертикальным и горизонтальным рядам те значения внутреннего квантового числа j, которые приведены у краев таблицы I. Тогда каждая из существующих линий будет соответствовать одной из трех возможных комбинаций: $j \to j+1$, $j \to j$, $j \to j-1$; напр., $4 \to 5, 4 \to 4, 3 \to 3$.

Чтобы разобраться в смысле числовой схемы, приведенной в таблице I, построим соответствующую схему уровней энергии (рис. 8), аналогичную изображенным на рис. 3 и 4 схемам для дублетов и триплетов. Повторяющимся значениям разности волновых чисел таблицы I будут теперь соответствовать разности между уровнем энергии. Отдельные линии соответствуют различным разрешенным принципом отбора комбинациям двух пятикратных групп уровней, при чем значения характеризующих эти уровни внутренних квантовых чисел уже фиксированы в таблице I.

После того, как мы таким образом приписали каждому уровню определенное значение внутреннего квантового числа j, возникает вопрос, какие значения азимутального квантового числа k соответствуют каждой группе уровней. Этот вопрос может быть разрешен только в связи с общим вопросом о структуре мультиплетов. Эта проблема была эмпирически решена Ландэ. Мы видели, что уровни энергии определяются тремя квантовыми числами n, k и j, или, иначе говоря, символом n_{kj}. Однако символ этот оказывается недостаточным, ибо им не определяется кратность соответствующего уровня энергии, то-есть остается открытым вопрос о том, принадлежит ли данный уровень системе дублетов или триплетов или каких-нибудь мультиплетов. Нам, следовательно, необходимо еще одно, четвертое, число, которые мы, согласно Ландэ, обозначим через r; для дублетов $r=2$, для триплетов $r=3$ и т. д. [1]). Тогда каждый уровень энергии будет однозначно определен символом n_{kj}^r. Вопрос об общей структуре мультиплетов сводится к тому, чтобы установить, сколько различных значений и какие именно значения числа j соответствуют заданным значениям чисел k и r. Может казаться, что, например, для квинтетов, т.-е. для $r=5$, каждый уровень должен быть пятикратным, соответственно пяти различным значениям числа j. Это, однако, не так, что можно усмотреть хотя бы из того, что и для дублетов и для триплетов ступени энергетической лестницы $k=1$ всегда строго однократны.

[1]) Число r тоже является квантовым числом, при чем, по всей вероятности, оно определяет собою величину общего момента вращения остова атома, т.-е. той его внутренней части, которая по удалению внешнего электрона образует собой соответствующий ион.

Истинная кратность различных ступеней энергии для всех значений r и k указана в таблице 2, взятой нами из работы Ландэ. В этой таблице приведены символы n_{kj}^{r} всех линий, фактически существующих в различных системах мультиплетов. При этом все символы одного и того же горизонтального ряда соответствуют одному и тому же значению числа k, а все символы каждого вертикального ряда — одинаковому значению числа j. Из таблицы явствует, что по мере возрастания k возрастает так же и число символов в горизонтальных рядах, т.-е. число подразделений уровней энергии, пока число этих ступеней не станет равным числу r. Так, например, у квинтетов число ступеней растет от 1 при $k=1$ до 3 при $k=2$, потом до 5 при $k=3$ и затем уже остается постоянным и равным 5 при $k=4$, 5, 6, и т. д. Таким образом число r определяет собою перманентную кратность уровней, которая достигается при определенном значении k

Если мы теперь спросим себя, какие значения азимутального квантового числа k нужно приписать в рассмотренном нами примере мультиплета обоим пятикратным группам ступеней, то с помощью таблицы II мы убедимся, что в системе квинтетов внутренним квантовым числом $j=0$, 1, 2, 3, 4 соответствует $k=3$ и числа $j=1$, 2, 3, 4, 5 соответствует $k=4$.

Таким образом мы пришли к исчерпывающему истолкованию нашего мультиплета. К сожалению, нужно отметить, что истолкование это не является единственно возможным. Дело в том, что существует известная свобода в выборе абсолютного значения внутренних квантовых чисел, соответствующих различным ступеням энергии. Если бы мы увеличили все значения j на 1 или на 2, то с помощью принципа отбора мы получили бы ту же совокупность линий. Некоторые указания о правильном выборе абсолютных значений числа j можно извлечь из „правила интервалов“ Ландэ, которое гласит, что разности частот приблизительно пропорциональны соответствующим внутренним квантовым числам. Так, например, в нашем примере отношения между разностями частот равны

$$415{,}9:288{,}1:184{,}1:89{,}9=4:2{,}7:1{,}8:0{,}9$$

(тогда как теоретически должно бы быть 4:3:2:1);

и
$$292{,}3:227{,}9:164{,}9:106{,}7=5:3{,}9:2{,}8:1{,}8;$$

тогда как теоретически отношения эти должны бы были равняться

$$5:4:3:2.$$

Итак, правило интервалов носит приближенный характер, но все же из него можно извлечь важные указания о правильном выборе абсолютных значений числа j. С помощью этого правила можно с известной уверенностью установить, правильно ли были

включены в рассмотренный нами в виде примера мультиплет линии $\lambda = 3745{,}900$ и $\lambda = 3719\,938$, связанные с остальными линиями лишь одной единственной разностью частот.

Вопрос о принадлежности той или иной линии к данному мультиплету может быть решен с полной определенностью и вполне однозначно путем изучения магнитного расщепления этой линии. На основании весьма точных измерений аномального эффекта Зеемана, произведенных Х. Гизелер в спектре хрома и Е. Бакком в спектре марганца, Ландэ удалось эмпирическим путем найти законы аномального эффекта Зеемана. Изложение этих очень сложных и замечательных правил завело бы нас слишком далеко. Основной результат, помимо чисто теоретического интереса, имеющий также первостепенное значение для анализа спектров, состоит в том, что если известны значения символа n_{kj}^{r} для начального и для конечного состояния атома, переходу между которыми соответствует данная спектральная линия, то характер магнитного расщепления этой линии может быть предсказан теоретически. Стало-быть, если мы изложенным выше способом пришли к определенному истолкованию ряда линий, то правильность нашего толкования может быть проверена путем сравнения теоретически вычисленного нами Зеемановского расщепления этих линий с фактически наблюденным. Принципиально метод этот идеален и совершенно точен; затруднение состоит только в том, что нужно, во-первых, произвести наблюдение Зеемановского расщепления и, во-вторых, безупречно точно его измерить. Известно, что точное измерение Зеемановского расщепления представляет собою очень трудную задачу и может быть произведено лишь с помощью наилучших спектральных приборов (большие вогнутые диффракционные решетки). Старые измерения большей частью несовершенны и частью негодны. Действительно хорошие измерения расщепления были произведены в Тюбингенском Физическом Институте главным образом Ф. Пашеном и Е. Бакком. В последнее время Бэбкоком в Обсерватории на Моунт Вильсон начаты обширные измерения Зеемановского эффекта; однако измерения эти лишь частично опубликованы, так что нельзя судить, насколько они хороши. Во всяком случае чрезвычайно желательно дальнейшее накопление экспериментальных данных об

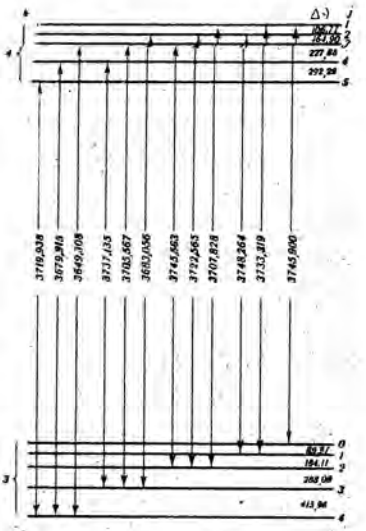

Рис. 8. Диаграмма ступеней энергии квинтета из спектра железа. Между отдельными ступенями обеих групп даны значения расстояний ступеней в $см^{-1}$; по вертикальным линиям нанесены длины волн спектральных линий, возникающих при соответствующих скачках.

эффекте Зеемана, ибо оно является предварительным условием успешного анализа сложных спектров.

И все таки, если даже измерены Зеемановские расщепления исследуемых линий, не всегда еще можно с полной уверенностью решить вопрос о происхождении этих линий. Дело в том, что, согласно теории Ландэ, расщепление многих линий носит чрезвычайно сложный характер (20 и больше компонент, частью лежащих весьма близко друг к другу). В таких случаях даже с помощью наилучшего существующего в настоящее время экспериментального оборудования нельзя добиться разделения этих компонент, и приходится ограничиваться сравнением общей картины наблюденного Зеемановского расщепления с теоретической, предполагая при этом, что некоторые компоненты сливаются воедино.

Хотя мы и отказываемся от подробного изложения законов Зеемановского эффекта, все же на примере двух линий рассмотренного нами мультиплета мы покажем, с какой поразительной точностью теория совпадает с экспериментом. Заметим, что простые (однократные) линии ($r=1$) дают нормальный эффект Зеемана, т.-е. дают при трансверсальном наблюдении нормальный триплет Зеемана. Расстояние внешних, поляризованных перпендикулярно направлению магнитного поля, компонент от средней компоненты, поляризованной параллельно направлению поля, называется нормальным расщеплением. Аномальное расщепление характеризуется тем, что если за единицу выбрать величину нормального расщепления, то расстояния отдельных компонент от места, занимавшегося нерасщепленной линией, будут выражаться рациональными дробями.

Дроби эти могут быть теоретически вычислены на основании формул Ландэ. В нижеследующей таблице приведены результаты измерения двух линий нашего мультиплета, произведенного Бэбкоком:

λ	Теоретические расстояния параллельных перпендикулярных компонент.		Наблюденные расстояния параллельных перпендикулярных компонент.	
3748,264	0	$^1/_2$	0	0,498
	$^1/_2$	$^2/_2$	0,53	1,0
	—	$^3/_2$	—	1,50
3722,565	$^1/_2$	$^1/_3$	0,48	0,498
	$^2/_2$	$^2/_2$	0,996	1,0
	—	$^3/_2$	—	1,50
	—	$^4/_2$	—	2,0

Итак, теория превосходно согласуется с опытом. То же имеет место и для многих других линий.

С помощью описанных выше способов, как уже указывалось, удалось найти в спектре железа большое количество мультиплетов и дать им теоретическое истолкование, т.-е. охарактеризовать их опре-

деленными значениями квантовых чисел. При этом выяснилось, что те разности частот, с помощью которых в рассмотренном нами мультиплете выражаются расстояния между отдельными уровнями энергии, повторяются также и в других мультиплетах. Особенно часто повторяются разности 415,9, 288,1, 184,1 и 89,9 (в 16 известных к настоящему времени мультиплетах). С точки зрения схемы энергетических уровней это означает, что все эти мультиплеты соответствуют переходу атома с различных новых групп уровней на известную уже нам из изучения нашего мультиплета группу уровней, расстояния между отдельными ступенями которой равны этим разностям. Таким образом можно определить расстояния этих новых групп уровней от прежних.

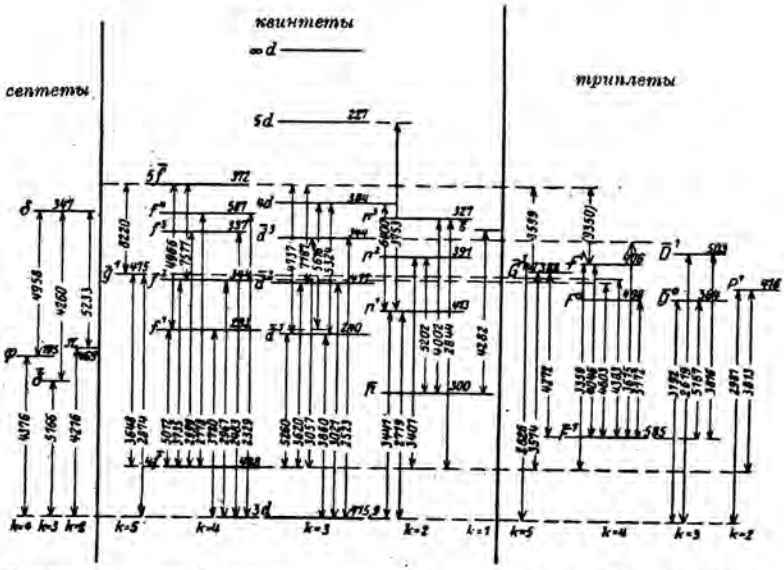

Рис. 9. Графическое изображение известных в настоящее время ступеней энергии в атоме железа.

Таким путем создается система групп уровней, которая по мере возрастания числа известных мультиплетов становится все более и более сложной. Известные к настоящему времени в спектре железа уровни энергии схематически изображены на рис. 9. Чтобы не запутывать чрезмерно этой схемы, каждая группа уровней изображена на ней одной только горизонтальной чертой. Так, например, самая нижняя ступень этой диаграммы (обозначенная через $3d$) тождественна с нижней группой уровней рассмотренного нами мультиплета. Соответственно этому все многочисленные линии каждого отдельного мультиплета изображены одной единственной вертикальной стрелкой, соединяющей две соответствующих горизонтальных ступени. У каждой такой стрелки приведена длина волны самой яркой линии соответствующего муль-

типлета, например, в нашем мультиплете 3720 (округлено вместо 3719,938).

Все ступени распадаются прежде всего на три главные группы, соответствующие трем найденным в спектре железа мультиплетам. Помимо квинтетов, линии которых преобладают как по количеству, так и по яркости, найден был также ряд триплетов, а в последнее время Лапорт нашел еще несколько септетов. Кроме того, встречаются и комбинации между квартетными и триплетными уровнями, а также между квартетными и септетными. На нашей диаграмме отдельные ступени расположены так, что внутри каждой системы мультиплетов друг над другом стоят ступени, соответствующие одинаковому значению числа k. Слева каждой ступени стоит ее спектроскопический символ по Лапорту (читателю, не знакомому с этими обозначениями, не стоит пока обращать на них внимание), справа указана наибольшая разность частот, встречающаяся в обозначенной одною горизонтальной чертой группе уровней 415,9 у нашей группы $3d$.

С помощью рис. 9 можно разобраться в некоторых характерных особенностях спектра железа, встречающихся mutatis mutandis также и в других сложных спектрах. Мы указывали, что одна из существенных характеристик сериального спектра состоит в том, что уровни энергии, соответствующие одному и тому же значению k, образуют собою лестницу, расстояния между ступенями которой убывают по определенному закону. Из нашей диаграммы явствует, что в спектре железа дело обстоит совершенно иначе. Расстояния между лежащими друг над другом ступенями, повидимому, никакой закономерности не подчиняются. Нужно, однако, отметить, что путем надлежащего отбора ступеней можно выделить те из них, которые принадлежат одной определенной лестнице. Это удается, например, сделать с теми ступенями системы квинтетов, для которых $k=3$. По всей вероятности, те из этих ступеней, которые обозначены через $3d$, $4d$, $5d$, являются начальными ступенями определенной лестницы. Если мысленно продолжить эту лестницу, воспользовавшись для этого известным законом серий, то можно определить верхнюю ее границу, обозначенную на диаграмме горизонтальной чертой ∞d. Эта граница соответствует отделению электрона от атома; по ее высоте можно вычислить потенциал ионизации атома железа, оказывающийся равным 8,15 вольта. Между ступенями этой лестницы лежат ступени d^1, d^2, d^3, принадлежащие, вероятно, к совсем другому классу и являющиеся, быть может, начальными ступени ряда других энергетических лестниц, границы которых значительно отличаются от только что вычисленных нами границы ∞d. Что эти ступени принадлежат к другому классу, явствует хотя бы из того, что известны переходы между ними и ступенями $3d$, $4d$ нашей лестницы. Хотя переходы эти и запрещены принципом

отбора (ибо в данном случае $\Delta k = 0$), все же соответствующие им линии обладают значительной интенсивностью. Вопрос об истолковании этих переходов далеко еще не решен. Согласно взглядам Бора и Вентцеля, этим группам линии соответствуют такие изменения состояния атома, при которых изменяется квантовая орбита не одного только, а двух или нескольких его электронов. Путем обобщения принципа отбора Лапорту удалось разделить все уровни энергии на две группы так, что внутри каждой группы переходы между отдельными уровнями подчиняются обычному правилу отбора ($\Delta k = \pm 1$), тогда как из числа возможных переходов между двумя уровнями, принадлежащими двум различным группам, осуществляются только те, для которых $\Delta k = 0$. К первой группе относятся, например, упомянутые уже уровни $3d$, $4d$, $5d$. Уровни второй группы отмечены чертой, проведенной над их спектроскопическим символом, стоящим на нашей диаграмме слева у ступеней; таков, например, уровень d^1. Что эти «штрихованные» ступени не подчиняются обычным сериальным законам, явствует хотя бы из того, что расстояния между отдельными ступеньками, на которые расщепляется каждый уровень, не убывают по мере возрастания высоты уровня. Мы хотели бы еще отметить, что даже у высоких уровней эти расстояния между отдельными ступеньками необычайно велики (например, у f^4 $\Delta\nu = 587$ *см*$^{-1}$). В то время как в нормальных сериальных спектрах лишь в редких случаях удается доказать самый факт расщепления уровней, соответствующих $k \geqq 4$, в рассматриваемом случае расщепление это очень велико.

Замечательно также, что в количественном отношении преобладают уровни, соответствующие большим значениям числа k. В то время как в ранее известных спектрах преобладали переходы между ступенями $k = 1$ и $k = 2$, наиболее яркие линии в спектре железа соответствуют переходам между $k = 3$ и $k = 4$. Кроме того, здесь встречаются ступени с азимутальным квантовым числом $k = 5$, ранее бывшие известными только по измерениям Пашена в искровых спектрах. Высота этих ступеней, а также отчасти и высота ступеней $k = 3$ и $k = 4$, свидетельствует о том, что внешний электрон, находясь на орбитах с высоким значением азимутального квантового числа, связан с атомом гораздо прочнее, чем это имеет место на соответствующих водородоподобных орбитах. Так, например, электрон, находящийся на орбите $k = 3$, соответствующий низшему уровню энергии $3d$, связан с атомом в 5 или 6 раз прочнее, чем электрон на соответствующей водородной орбите. Такие особенно прочные связи истолковывались до сих пор на основе предположения, что соответствующие им орбиты проникают глубоко внутрь атома, внутрь окружающих его орбит других электронов (смотри, например, хорошо известные чертежи в посвященной Бору тетради журнала „Naturwissenchaften»). Однако сомнительно, можно ли объяснить подобным же образом орбиты электрона

в атоме железа. Вообще, нужно признать, что ряд отдельных замечательных особенностей, выяснившихся при изучении сложных спектров, лишь с трудом поддается объяснению на основе современной модели атома. Анализ спектров позволяет с большою точностью определить энергию электрона на различных его орбитах, но самая форма этих орбит несомненно очень сложна, тем более что как раз в группе элементов от скандия до никеля вновь улавливаемые электроны пополняют собою внутреннюю группу трехквантовых электронов, тогда как четырехквантовые электроны появляются уже на предыдущих ступенях периодической системы элементов. Более того, можно сомневаться даже в том, имеют ли квантовые числа в сложных спектрах то же физическое значение, как и в простых. Правда, если воспользоваться эмпирически обобщенными правилами, то анализ спектров позволяет почти совершенно однозначным образом определять численные значения квантовых чисел, соответствующих различным уровням энергии атома. Но нужно всегда иметь в виду, что эти правила, именно потому, что они получены эмпирическим путем, в значительной мере носят формальный характер. Перед теоретическим исследователем здесь открывается широкое поле деятельности. К сожалению, достигнутые в этой области результаты пока еще очень незначительны. Даже в простейших случаях вычисления становятся очень сложными и не приводят (например, в случае модели атома гелия) к удовлетворительным результатам. Повидимому, здесь придется еще преодолеть ряд затруднений глубокого принципиального характера, — затруднений, причина которых лежит, быть может, в том, что законы механики не применимы в теперешней их форме к расчету электронных орбит в тех случаях, когда имеет место взаимодействие нескольких электронов, движущихся вокруг ядра.

В заключение мы вкратце, не вдаваясь в детали, остановимся на тех закономерностях, которые были найдены в спектрах других элементов. Спектры всех элементов, если только они вообще носят мультиплетный характер, отличаются теми же характерными свойствами, с которыми мы познакомились на примере железа. Особенно подробно изучены, помимо железа, элементы титан, ванадий, хром и марганец; у скандия тоже найден ряд мультиплетов, так что в группе элементов от калия до меди остаются неизвестными только кобальт и никель. Однако, по имеющимся у нас сведениям, в настоящее время уже ведется исследование этих элементов. Найденные в спектрах этих элементов системы мультиплетов сведены в таблицу 3 (по Каталану).

Из таблицы явствует, что при переходе от элемента к элементу происходит чередование четных систем мультиплетов с нечетными. В этом заключается обобщение так называемого Ридберговского закона чередований (Wechselsatz), согласно которому в периодической системе дублеты чередуются с триплетами.

ТАБЛИЦА III.

K	Ca	Sc	Ti	Va	Cr	Mn	Fe
	Сингулеты		(Сингулеты)		(Сингулеты)		(Сингулеты)
Дублеты		Дублеты		(Дублеты)		(Дублеты)	
	Триплеты		Триплеты		Триплеты		Триплеты
		Квартеты		Квартеты		(Квартеты)	
			Квинтеты		Квинтеты		Квинтеты
				Секстеты		Секстеты	
					Септеты		Септеты
						Октеты	
							(Нонеты)

Далее мы видим, что при переходе от левой части таблицы к правой непрерывно возрастает кратность наивысшей мультиплетной системы, встречающейся в спектре данного элемента. В скобки заключены те системы мультиплетов, которые пока еще не были наблюдены. Мы оставляем открытым вопрос о том, прав ли был Каталан, включая эти гипотетические системы в таблицу. Во всяком случае закономерное возрастание кратности мультиплетов бросается в глаза. Последняя работа Ландэ и Гейзенберга является важным шагом на пути к пониманию этой закономерности. Эта работа заставляет думать, что мы постепенно начинаем разбираться в загадке и таких сложных спектров, которые вовсе не обладают обыкновенным мультиплетным характером, каковы, например, спектры благородных газов и элементов IV и V групп периодической системы. Расщепление уровней энергии в этих спектрах не подчиняется правилу интервалов Ландэ; Зеемановское расщепление линии этих спектров тоже не поддается истолкованию с помощью прежних правил Ландэ. По Ландэ и Гейзенбергу, спектры эти должны быть отнесены к так называемым мультиплетным спектрам высших порядков; появление подобных спектров может быть понято на основе того же „принципа разветвления“, который ведет к объяснению тех закономерностей, отмеченых нами при рассмотрении таблицы III. Было бы преждевременно входить в более подробное рассмотрение этих вопросов, находящихся в стадии развития. Необычайные успехи в области исследования спектров, полученные в течение очень короткого времени, позволяют надеяться, что не в слишком далеком будущем нам удастся разрешить и оставшиеся пока неразгаданными спектральные загадки, число которых еще достаточно велико.