

## МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗОТОПОВ

*И. Маттаух*

## III. Спектроскопические методы \*

Изотопы одного и того же элемента имеют одинаковый заряд ядра, а потому также и одинаковое число внешних электронов. Они отличаются друг от друга числом элементов ядерной структуры и их расположением в ядре. Это обуславливает, во-первых, различия в массах ядер, во-вторых, различия в ядерном спине и, в-третьих, небольшие различия в поле ядра. Для методов, основанных на анализе каналовых лучей, имеет значение только первое из указанных различий.

Благодаря чрезвычайно высокой точности спектроскопических измерений в настоящее время удалось для многих элементов установить и промерить различие в спектрах изотопов (изотопическое смещение).

Для объяснения разницы в спектрах изотопов существенны все три, указанные выше, различия, хотя, как правило, превалирует влияние разницы ядерных масс. Так как у полосатых спектров эффект изотопии в общем гораздо резче выражен и, кроме того, более выяснен теоретически, чем это имеет место для линейных спектров, то мы и начнем с изложения вопроса об изотопическом смещении в полосатых спектрах.

## 1. Смещения в полосатых спектрах, вызываемые изотопией

## а) Общие замечания (двухатомные молекулы)

Так как линии молекул обязаны своим происхождением, кроме электронных переходов, также и изменениям в колебательном и ротационном состоянии ядер, то очевидно, что различие в массе ядра у изотопов должно значительно резче сказываться на полосатых спектрах, чем на линейных.

Теория смещений, вызванных изотопией, была для инфракрасных и ротационно-колебательных полос почти одновременно развита Лумисом<sup>93</sup>, Кратцетом<sup>94</sup> и Гаазом<sup>95</sup>, а для видимых и ультрафиолетовых полос — Р. С. Мелликэном. Детали теории были разработаны Гибсоном<sup>97</sup>, Беэржем<sup>98</sup> и Патковским и Кэртисом<sup>99</sup>.

\* Продолжение. См. Успехи физических наук, т. 15, в. 1, 1935.

Кроме статей Мекке в „Handbuch der Physik“, В. XXI, и Вейцеля в „Handbuch der Experimentalphysik“, Erg.-Werk, В. I, новейший, весьма подробный обзор вопроса содержит „Report on Band-Spectra of Diatomic Molecules“ Джевонса. Последующее изложение в основном базируется на этой монографии.

Энергия  $E$  двухатомной молекулы, как правило, аддитивно складывается из трех частей:

$$E = E_e + E_v + E_r. \quad (23)$$

Электронная энергия  $E_e$  есть та энергия, которую молекула имела бы в случае, если бы ядра были зафиксированы в положении их равновесия; она состоит из кинетической и потенциальной энергии внешних электронов и потенциальной энергии ядра. Так же, как и в случае линейных спектров, она определяется некоторой группой квантовых чисел. Колебательная (вибрационная) энергия  $E_v$  есть та дополнительная энергия, которую молекула имела бы, если бы она, не вращаясь, испытывала колебания вдоль линии, соединяющей оба ядра. Эта энергия определяется одним квантовым числом  $v$  и возрастает с увеличением  $v$ . При  $v=0$  она отлична от нуля. Ротационная энергия  $E_r$  представляет собой энергию, имеющуюся в том случае, если ядра, помимо других движений, вращаются вокруг общего центра тяжести. В основном она определяется вращательным квантовым числом  $J$ , поэтому термы  $T \left( = \frac{E}{hc} \right)$  даются выражением:

$$T = T_e + G(v) + F(v, J), \quad (24)$$

а волновые числа линий полосатого спектра, как разности между термами, — выражением

$$\begin{aligned} \nu = T' - T'' &= (T_e' - T_e'') + (G' - G'') + (F' - F'') = \\ &= \nu_e + \nu_v + \nu_r, \end{aligned} \quad (25)$$

где, как правило,  $\nu_e \gg \nu_v \gg \nu_r$ . Значок ' обозначает, как обычно, верхнее, а'' — нижнее состояние.

Все линии, соответствующие переходам между одними и теми же электронными и колебательными термами, но различными ротационными термами, образуют одну полосу. Для определенной полосы  $\nu_e$ ,  $\nu_v$ ,  $\nu'$  и  $\nu''$  постоянны, в то время как  $J'$ ,  $J''$  и  $\nu_r$  изменяются от линии к линии. То место на полосе, для которого  $\nu_r = 0$ , обозначается как нулевое место. Оно определяется равенством  $\nu_0 = \nu_e + \nu_v$ . Как общее правило, нулевое место не занято никакой спектральной линией.

Все полосы, которые соответствуют переходам между теми же электронными термами, но различными вибрационными и ротационными термами, образуют систему полос. Эта система эквивалентна одной единственной линии линейного спектра. Для заданной системы  $\nu'$ ,  $\nu''$  и  $\nu_v$  изменяются от полосы к полосе, в то время как  $\nu_e$  остается постоянным. То место в системе, для которого  $\nu_v = \nu_r = 0$ , называется основной линией. Как правило, это место не запол-

няется никакой спектральной линией и не совпадает ни с одним из нулевых мест, принадлежащих системе полос. Однако основная линия важна при изучении смещений, вызванных изотопией. Системы полос, соответствующие переходам между различными электронными термами, объединяются по аналогии с линейными сериями в серию систем.

Если молекула только вращается, то согласно волновой механике термы имеют вид  $F(J) = B \cdot J(J+1)$ , где  $B = \frac{h}{8\pi^2 cI}$  и момент инерции  $I = \mu r^2$ . Приведенная масса  $\mu$  связана с массами обоих партнеров, образующих молекулу, следующим равенством:  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}$ ;  $r$  есть неизменное расстояние между ядрами. Если принять во внимание растяжение, вызванное центробежной силой, то:

$$F(J) = B_e J(J+1) + D_e J^2 (J+1)^2 + \dots + [\text{члены, содержащие более высокие степени } J(J+1)]; \quad (26)$$

$B_e$  имеет то же значение, что и ранее, но в него входит  $I_e = \mu r_e^2$ , где  $r_e$  обозначает расстояние между ядрами в том случае, когда они находятся в положении равновесия, т. е. когда молекулу можно рассматривать как твердый ротатор, с моментом инерции  $I_e$ ;  $D_e$  — небольшая отрицательная константа, которую можно выразить через  $I_e$  и коэффициенты разложения в ряд потенциальной энергии обоих ядер. Коэффициенты членов более высокого порядка еще меньше. Так же, как и при простом периодическом движении, должно быть  $J' - J'' = \Delta J = 1$ . Разности двух термов дают в таком случае, если мы будем писать  $J$  вместо  $J''$ :

$$\nu = \nu_r = 2B(J+1) + 4D(J+1)^3 + \dots, \quad (27)$$

т. е. на шкале  $\nu$  получается ряд линий, находящихся почти на равных расстояниях друг от друга. Так как  $\nu_e = \nu_v = 0$ , то, очевидно, основной линии соответствует частота, равная нулю. Кроме того, так как энергии вращения и их разности чрезвычайно малы, то эти чисто ротационные полосы лежат в далекой инфракрасной области. Они были обнаружены в области от  $\lambda = 100$  до  $\lambda = 200 \mu$  для галоидоводородных молекул, однако эффекта изотопии, вследствие очень больших экспериментальных трудностей, установить не удалось.

Если бы ядра, кроме того, колебались около положения равновесия вдоль линии, соединяющей их центры, то для гармонического осциллятора по волновой механике мы имели бы:

$G(\nu) = \omega_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)$ , где  $\omega_e$  пропорционально  $\frac{1}{I_e}$  и обозначает частоту колебаний ядра. Так как молекулы представляют собой ангармонические осцилляторы, то

$$G(\nu) = \omega_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) - x_e \omega_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots + y_e \omega_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (28)$$

где  $x_e, y_e$  — малые константы:  $1 \gg x_e \gg y_e \gg \dots$ ,  $G(v)$  имеет наименьшее значение при  $v = 0$ , но полностью, не исчезает. У гармонического осциллятора расстояние между двумя соседними термами было бы постоянным и равнялось бы  $\omega_e$ . В случае ангармонического осциллятора можно по аналогии обозначить средний интервал между двумя уровнями  $(v+1)$  и  $(v-1)$ , который в этом случае зависит от  $v$  через  $\omega_e$ . Таким образом

$$\begin{aligned} \omega_v &\equiv \frac{1}{2} [G(v+1) - G(v-1)] = \\ &= \omega_e - 2x_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + 3y_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \end{aligned} \quad (29)$$

Эту величину можно рассматривать так же, как расстояние между двумя воображаемыми уровнями  $\left(v + \frac{1}{2}\right)$  и  $\left(v - \frac{1}{2}\right)$  или просто как  $dG(v)/dv$ .  $\omega_v$  уменьшается с увеличением  $v$ , так как  $x_e$  положительно и  $\gg y_e$ .

Изменение ротационного терма, получающегося благодаря одно-временному колебанию ядер, можно принять в расчет, заменив коэффициенты  $B_e, D_e$  через  $B_v, D_v$ , зависящие от  $v$ . Тогда получим

$$F(v, J) = B_v J(J+1) + D_v J^2(J+1)^2 + \dots, \quad (30)$$

где  $B_v = B_e - \alpha \left(v + \frac{1}{2}\right) + \dots$ , и  $D_v = D_e + \beta \left(v + \frac{1}{2}\right) + \dots$ .  $\alpha$  и  $\beta$  — положительные константы, которые много меньше, чем  $B_e$ , или  $D_e$ . Здесь  $B_v = \frac{h}{8\pi^2 c I_v}$ , где  $I_v$  представляет собой эффективный момент инерции молекулы в состоянии колебания, которое определяется значением  $v$ . Так как  $G(0) \neq 0$ , то, строго говоря, уже для чисто ротационного спектра в равенстве (27) следует также писать коэффициенты с индексом  $v$ .

Далее если  $v_e = 0$ , но  $v_v \neq 0$ , то будет иметь место испускание (или поглощение) ротационно-колебательной полосы. Так как колебания ангармонические, то  $\Delta v$  может принимать значение 1, 2, 3, но, как правило, — не большие. Полосы лежат поэтому не в видимой, но в близкой инфракрасной области. Так как  $v = v_v + v_r$  и  $v_v \gg v_r$ , то  $v$  остается положительным также для переходов  $\Delta J = -1$ . Мы, следовательно, получаем теперь две ветви — положительную или  $R$ -ветвь ( $\Delta J = +1$ ) и отрицательную или  $P$ -ветвь ( $\Delta J = -1$ ). Мы получим, если будем писать вместо  $J''$ :

$$v = v_v + v_r = G(v') - G(v'') + F(v', J \pm 1) - F(v'', J). \quad (31)$$

Для построения разностей термов следует принять во внимание, что разности коэффициентов  $B$  и  $D$  теперь уже не равны нулю, но  $B_{v'} - B_{v''} = -\alpha(v' - v'')$  и  $D_{v'} - D_{v''} = \beta(v' - v'')$ , где  $\alpha$  и  $\beta$  постоянны, так как электронная энергия не меняется. Так как  $\beta \ll \alpha$ , то для  $v$  как функции  $J$  получаются две кривые, подобные параболам (рис. 28), которые, однако, вследствие того, что  $\alpha \ll B_{v'} + B_{v''}$ , почти вырождаются в прямые. Линия  $P(0)$ , ко-

торая должна была бы совпадать с нулевым местом, отсутствует, так как для нее должно быть  $J' = -1$ . Интенсивность линий, представляемая на рисунке длиной штрихов, будет в обеих ветвях регулироваться законом, определяемым бoльцмановским фактором. Такие полосы наблюдались для HF, HCl, HBr, CO и NO в области длин волн от 1 до 5  $\mu$ . При этом они наблюдались как полосы поглощения, для которых (при комнатной температуре) по большей части  $v'' = 0$ . Полоса, имеющая индексы (1,0), называется основной полосой, а полосы (2,0), (3,0) и т. д. соответственно: первой, второй и т. д., так как их нулевые места лежат вблизи  $\omega_e$ ,  $2\omega_e$ ,  $3\omega_e$ .

Предыдущие рассуждения вполне строгими только в том случае, когда можно пренебрегать влиянием электронной энергии на ротационные термы, или тогда, когда результирующий момент, составленный из орбитальных моментов электронов и их спиновых моментов, для молекулы в целом равен нулю (т. е. в случае, когда дело идет о  $^1\Sigma$ -терме). Если кроме скачков в  $v$  и  $J$  имеет место также скачок в электронной оболочке (одновременность этих трех скачков, по крайней мере для неполярных молекул, требуется принципом соответствия), то  $v_e$  также  $\neq 0$  и линия переходит в видимую или ультрафиолетовую область. Проще всего обстоит дело в случае перехода  $^1\Sigma \leftarrow ^1\Sigma$ . Волновое число линии будет тогда равно

$$v = v_e + v_v + v_r = v_0 + F'(v', J \pm 1) - F''(v'', J). \quad (32)$$

При этом следует иметь в виду, что каждому электронному терму соответствует своя система констант  $B_e$ ,  $\alpha$ ,  $I_e$ ,  $r_e$ ,  $D_e$ ,  $\beta$  . . . Для того чтобы отметить различие между константами, соответствующими обоим термам, их следует снабдить значками ' и ''. Такими же значками следует снабдить и обозначения термов  $T_e$ ,  $G$  и  $F$ . Для сокращения мы будем вместо  $B'_{v'}$  и  $B''_{v''}$  писать также  $B'$ ,  $B''$  . . .

Несмотря на сходство уравнений (31) и (32), определяемые ими полосы сильно отличаются по виду. Так как  $(B' - B'')$  может принимать во втором (более общем) случае во много раз большие значения, то отклонение кривых  $\frac{J}{v}$  от прямолинейности (параболический характер) будет в этом случае гораздо сильнее сказываться (см. рис. 27). Уже при малых  $J$  может быть достигнута вершина параболы и полоса образует „голову“. Далее,  $(B' - B'')$  может принимать как положительные ( $I' < I''$ ), так и отрицательные ( $I' > I''$ ) значения. Поэтому полосы отнесены и в красную и в фиолетовую стороны. Наконец, так как в электронных полосах часто встречается переход  $\Delta J = 0$ , то должна существовать еще третья ветвь (нулевая ветвь или  $Q$ -ветвь). У ротационно-колебательных полос эта ветвь вследствие малости  $F' - F''$  вся должна была стянуться к нулевому месту.

Если молекула имеет вращательный момент, происходящий от орбитальных моментов или спинов электронов, то этот момент должен вместе с моментом вращения ядер давать результирующий

момент вращения, который определяется квантовым числом  $J$ . В зависимости от силы взаимодействия следует различать различные типы связи (Korplung) моментов, из которых наиболее важными являются рассмотренные Гундом случаи связи  $a$  и  $b$ .

Связь моментов приводит к тому, что на месте  $\sqrt{J(J+1)}$  в уравнении, определяющем ротационный терм, появляется число  $N$ , определяющее момент вращения ядер.  $N$  уже не является квантовым числом. В общем случае  $N$  складывается векториально (различным образом, в зависимости от типа связи) из квантовых чисел  $L$  и  $S$  для результирующих орбитального и спинового моментов  $\Delta$  и  $\Sigma$  для компонент  $L$  и  $S$ , параллельных направлению линии, соединяющей ядра,  $\Omega = |\Delta + \Sigma|$  — проекции результирующего электронного момента на линию, соединяющую ядра, квантового числа  $K$ , определяющего результирующий момент орбитального движения электронов и вращения ядер  $\sqrt{K(K+1)}$  и квантового числа  $J$ , определяющего полный момент вращения

$$\sqrt{J(J+1)},$$

который складывается из момента вращения ядер, орбитальных и спиновых моментов электронов.

В случаях  $a$  и  $b$ , разобранных Гундом, имеем:

$$\left. \begin{aligned} N^2 &= J(J+1) - \Omega^2 + S(S+1) - \Sigma^2 \\ \text{или соответственно} \\ N^2 &= K(K+1) - \Delta^2. \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

Связь моментов обуславливает расщепление линии в мультиплеты, так что в общем случае должно появляться несколько  $P$ -,  $G$ - и  $R$ -ветвей с общими или отдельными нулевыми местами. Электронные термы обозначаются символами  $\Sigma$ ,  $\Pi$ ,  $\Delta$ ,  $\Phi$  в зависимости от значения  $\Delta$  ( $= 0, 1, 2, 3, \dots$ ). Для учета остальных квантовых чисел каждый терм снабжается индексом, обозначающим мультиплетность терма ( $2S+1$ ), помещаемым слева наверху, и индексом, помещаемым справа внизу, который указывает значение  $\Omega$ .

Так например  ${}^2\Pi_{1/2}$  означает дублетный  $\Pi$ -терм ( $\Delta = 1$ ,  $S = \frac{1}{2}$ ), для которого  $\Omega = \frac{1}{2}$  и, следовательно,  $\Sigma = -\frac{1}{2}$ .

И в этом случае также ход интенсивности линий в пределах полосы определяется законом распределения Больцмана (рис. 27). Однако некоторые линии могут быть усилены благодаря совпадению линий различных ветвей. Согласно волновой механике у молекул с одинаковыми атомами, как например  ${}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$  или  ${}^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$ , должны существовать своеобразные аномалии в ходе интенсивности линий, называемые „чередованием интенсивностей“. Если ядерный спин равен нулю, то каждая вторая линия ослаблена. По чередованию интенсивностей можно заключить о величине ядерного спина.

При вычислении  $\nu_v$  или  $\nu_0$  в уравнении (32) и при распределении полос в систему следует иметь в виду, что каждый электронный терм имеет свою собственную функцию  $G(v)$  с коэффициентами  $\omega_e, x_e, y_e, \dots$  которые поэтому для отличия верхнего и нижнего термов должны быть снабжены значками ' и ". Для нулевого места

$$\nu_0 = \nu_e + \nu_v = \nu_e + G'(v') - G''(v''). \quad (32a)$$

Так как колебания ангармонические, то  $v' - v'' = \Delta v$  может принимать все целочисленные значения; при этом в противоположность ротационно-колебательным полосам здесь возможны как положительные, так и отрицательные значения. (Ибо даже для отрицательных  $\Delta v$  частота  $\nu$  остается положительной вследствие того, что  $\nu_e \gg \nu_v$ ). Полосы с одинаковым конечным колебательным состоянием  $v''$  (или соответственно с одинаковым начальным состоянием  $v'$ ) образуют серию полос. Полосы с одинаковым  $\Delta v$  образуют группу полос (рис. 24).

Между молекулярными константами существуют теоретические соотношения, при помощи которых можно все эти константы выразить через две важнейшие  $\omega_e$  и  $B_e$ . Для констант  $x_e, \alpha$  и  $D_e$  Кратцер нашел выражения

$$x_e = \frac{3B_e}{\omega_e}, \quad \alpha = \frac{6B_e^2}{\omega_e^2}, \quad D_e = -\frac{4B_e^3}{\omega_e^2}. \quad (34a)$$

Бэрдж вычислил коэффициент  $F_e$  и  $H_e$  двух следующих членов уравнений (26) и (30), содержащих  $J^3(J+1)^3$  и  $J^4(J+1)^4$ :

$$\left. \begin{aligned} F_e &= \frac{2D_e}{B_e} - \frac{\alpha\omega_e D_e^2}{6B_e^3} \\ H_e &= \frac{3D_e F_e}{B_e} - \frac{5D_e^3}{B_e} + \frac{F_e^2}{D_e} - \frac{8D_e^2 x_e}{3\omega_e} \end{aligned} \right\} \quad (34b)$$

Бэрдж и Гаймен нашли для  $\beta$ :

$$\frac{\beta}{D_e} = \frac{\omega_e}{24B_e} \cdot \left(\frac{\alpha}{B_e}\right)^2 + 5\left(\frac{\alpha}{B_e}\right) - 8x_e. \quad (34c)$$

Джибсон на основании соображений, вытекающих из принципа соответствия, вывел, что  $y_e, \omega_e$  и т. д. в уравнении (28) должны быть пропорциональны  $I_e^{-2}, I_e^2$  и т. д.

Перейдем к рассмотрению эффекта изотопии. Чтобы несколько упростить вид уравнений, положим  $u = \left(v + \frac{1}{2}\right)$ . Тогда колебательные и ротационные термы примут вид

$$G(v) = \omega_e u - x_e \omega_e u^2 + y_e \omega_e u^3 + \dots \quad (35)$$

$$F(J) = (B_e - \alpha u)/N^2 + (D_e + \beta u)N^4 + F_e N^6 + H_e N^8 + \dots \quad (36)$$

Рассмотрим теперь изотопную пару двухатомных молекул  $MM'$  и  $M^i M^i$ . Атом с массой  $M'$  входит в обе молекулы, атомы с массами  $M$  и  $M^i$  принадлежат двум различным изотопам одного и

того же элемента. Пусть, например,  $M$  будет соответствовать более распространенному, а  $M^i$  — менее распространенному изотопу. Приведенные массы обеих молекул будут

$$\mu = \frac{MM'}{(M+M')} \quad \text{и} \quad \mu^i = \frac{M^iM'}{(M^i+M')} \quad (37)$$

Зависимость коэффициентов уравнений (35) и (36) от момента инерции ( $I_e$ ), т. е. от приведенной массы ( $\mu = I_e/r_e^2$ ), получается для  $\omega_e$  и  $B_e$  из определения этих констант, а для остальных из уравнений (34). Так как  $r_e$  определяется зарядом ядра и поэтому его следует считать одинаковым для обеих молекул, то молекулы  $M$  и  $M^i$  различаются только по величине приведенной массы  $\mu$ .

Введем для удобства обозначение  $\sqrt{\frac{\mu}{\mu^i}} = \rho$ . Отношение констант обеих молекул для заданного электронного терма будут представлять собой, как легко убедиться, простые степени  $\rho$ . Например, так как  $B_e$  изменяется пропорционально  $\mu^{-1}$ , то

$$\frac{B_e^i}{B_e} = \frac{\mu}{\mu^i} = \rho^2.$$

Результаты для остальных коэффициентов можно сопоставить следующим образом:

$$\left. \begin{array}{l} \text{коэффициент:} \quad \omega_e, \quad x_e \omega_e, y_e \omega_e \dots B_e, \quad \alpha, \quad D_e, \beta, \quad F_e, \quad H_e \\ \text{пропорционален} \quad \mu^{-\frac{1}{2}}, \mu^{-1}, \mu^{-\frac{3}{2}}, \dots \mu^{-1}, \mu^{-\frac{3}{2}}, \mu^{-2}, \mu^{-\frac{5}{2}}, \mu^{-3}, \mu^{-4} \\ \frac{\text{коэфф.}^i}{\text{коэфф.}} \text{ пропорц.} \quad \rho, \quad \rho^2, \rho^3, \dots \rho^2, \rho^3, \rho^4, \rho^5, \rho^6, \rho^8 \end{array} \right\} (38)$$

Из равенств (37) и определения следует соотношение

$$2(\rho - 1) = \rho^2 - 1 = \frac{M'(M - M^i)}{M^i(M + M')} \quad (39)$$

Поэтому  $\rho$  будет больше 1 при  $M > M^i$  и меньше 1 при  $M < M^i$ .

а) Эффект изотопии у электронных термов. Если этот эффект и может вообще наблюдаться, то он так же, как и в линейных спектрах, должен быть очень мал. Только если принять во внимание „поправку на собственное движение ядра“, то можно ожидать слабого расщепления термов. Теоретически этот вопрос пока еще не рассматривался. Дженкинс и Мак-Келлар<sup>142</sup> утверждают, что им удалось обнаружить расщепление электронных термов для  $^{10}\text{B}^{16}\text{O}$  и  $^{11}\text{B}^{16}\text{O}$  по смещению начала полос. В большинстве случаев, однако, этим смещением можно полностью пренебречь. Только у изотопов Н он играет известную роль, благодаря большой относительной разнице масс. Недавно Джонстон и Доусон<sup>133</sup> сообщили о том, что ими открыт в спектре ОН эффект другого типа. Джиппсон<sup>1340</sup> нашел, что изменения на 12 полосах, соответствующих переходам  $^1\Pi \rightarrow ^1\Sigma$ , в спектре  $^1\text{H}^2\text{H}$  обнаруживают



эффект изотопии у электронных термов, причем расщепление равно  $\Delta\nu = 135 \text{ см}^{-1}$ . Джипсон указывает, что в линейном спектре элементарный (Боровский) эффект был бы равен  $9 \text{ см}^{-1}$ , если бы ядерные массы относились как массы  ${}^1\text{H}^1\text{H}$  и  ${}^1\text{H}^2\text{H}$ . Эффект Юза-Эккарта дает для  ${}^6\text{Li}$  и  ${}^7\text{Li}$  в 3,6 раза больше, следовательно  $42 \text{ см}^{-1}$ , т. е. величину того же порядка.

Бейтлер и Ми<sup>134d</sup> находят, однако, что для того же электронного перехода ( ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ )  $\Delta\nu$  равно только  $30 \text{ см}^{-1}$ . То же значение они получили и при измерениях линии, соответствующих переходу ( ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$ ).

б) Эффект изотопии колебательных термов. Из уравнения (35) и трех первых равенств (38) следует для колебательного терма более редкой молекулы

$$G^i(\nu) = \rho \omega_e u - \rho^2 x_e \omega_e u^2 + \rho^3 y_e \omega_e u^3 + \dots$$

Для смещения термов, вызванного изотопией, будет иметь место совершенно строго равенство:

$$G^i(\nu) - G(\nu) = \left. \begin{aligned} &(\rho - 1) \omega_e u - (\rho^2 - 1) x_e \omega_e u^2 + \\ &+ (\rho^3 - 1) y_e \omega_e u^3 + \dots \end{aligned} \right\} \quad (39a)$$

Если заменить  $(\rho^2 - 1)$ ,  $(\rho^3 - 1)$  через  $2(\rho - 1)$ ,  $3(\rho - 1)$ , то приблизительно:

$$= \left. \begin{aligned} &G^i(\nu) - G(\nu) = \\ &= (\rho - 1) u (\omega_e - 2x_e \omega_e u + 3y_e \omega_e u^2 + \dots) \end{aligned} \right\} \quad (39b)$$

и согласно уравнению (29)

$$G^i(\nu) - G(\nu) = (\rho - 1) \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \omega_v. \quad (39c)$$

Это уравнение, кроме того, что оно содержит конечное число членов, имеет еще и то преимущество, что в нем смещение выражено таким образом, что для его определения не надо заранее знать  $G(\nu)$ , так как величина  $\omega_v$  (половина интервала между двумя последовательными вибрационными термами) непосредственно доступна измерению.

Изотопическое смещение полосы ( $\nu'$ ,  $\nu''$ )

$$\nu_{\nu'}^i - \nu_{\nu''} = [G^{i'}(\nu') - G^{i''}(\nu'')] - [G'(\nu') - G''(\nu'')]$$

можно выразить строго согласно уравнению (39a)

$$\nu_{\nu'}^i - \nu_{\nu''} = \left. \begin{aligned} &(\rho - 1)(\omega'_e u' - \omega''_e u'') - (\rho^2 - 1)(x'_e \omega'_e u'^2 - \\ &- x''_e \omega''_e u''^2) + (\rho^3 - 1)(\dots) + \dots \end{aligned} \right\} \quad (40a)$$

или приближенно согласно уравнению (39b)

$$\nu_{\nu'}^i - \nu_{\nu''} = (\rho - 1) [\nu_{\nu'} - (x'_e \omega'_e u'^2 - x''_e \omega''_e u''^2) + \dots] \quad (40b)$$

или по уравнению (39c)

$$\nu_{\nu'}^i - \nu_{\nu''} = (\rho - 1) \left[ \left( \nu' + \frac{1}{2} \right) \omega'_{\nu'} - \left( \nu'' + \frac{1}{2} \right) \omega_{\nu''} \right]. \quad (40c)$$

Для полос с низкими значениями  $\nu'$  и  $\nu''$  можно в уравнении (40b) пренебречь разностью квадратичных членов. При этом получим:

$$\nu_v^i - \nu_v = (\rho - 1) \nu_v. \quad (41)$$

В этом случае смещение, вызванное изотопией, составит 100  $(\rho - 1)$  процентов волнового числа, соответствующего более распространенной молекуле.

Для колебательного эффекта изотопии будет иметь место следующее: смещение для всех линий данной полосы ( $\nu'$ ,  $\nu''$ ) одинаково и поэтому имеет одно и то же значение как для головы полосы, так и для нулевого места. Величина смещения возрастает от полосы к полосе вместе с расстоянием  $\nu_v$  нулевого места по-

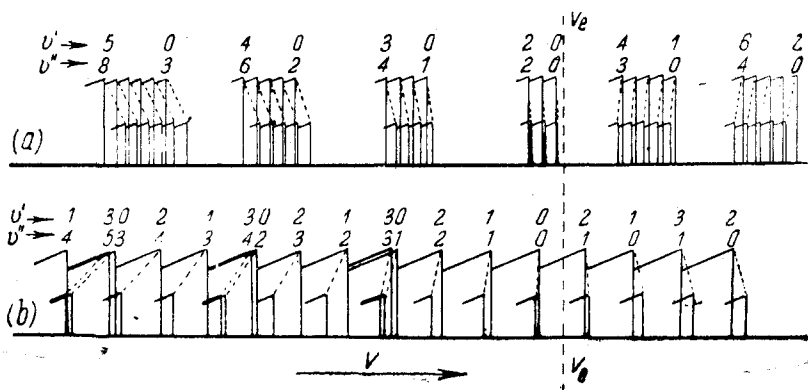


Рис. 24

лосы от начала системы  $\nu_e$  и зависит от  $\nu_v$  почти линейно. Оно может принимать большие значения, так как коэффициент  $(\rho - 1)$  во многих случаях имеет порядок 0,01. Для начала системы смещение должно было бы равняться нулю, но оно не равно нулю для полосы (0,0), так как здесь  $u' = u'' = \frac{1}{2}$ . Эти соотношения иллюстрирует рис. 24 (по Мелликэну и Джевонсу), который показывает колебательный эффект изотопии в двух системах полос. В случае (a) группы полос ясно отделены друг от друга ( $\omega'_e$  и  $\omega''_e$  очень мало различаются между собой), и  $(\rho - 1)$  отрицательно, т. е. более распространенная из обеих молекул является вместе с тем и более легкой, как например в случае  $^{63}\text{CuJ}$ ,  $^{65}\text{CuJ}$ . В случае (b) группы полос вклиниваются друг в друга ( $\omega'_e$  сильно отличается от  $\omega''_e$ );  $(\rho - 1)$  значительно больше, чем в случае (a), и имеет положительный знак, т. е. более распространенная молекула является более тяжелой, как например в случае  $^{11}\text{BO}$ ,  $^{10}\text{BO}$ . Каждая линия представляет одну полосу; длинная — для более распространенной и короткая — для менее распространенной молекулы. Косые штрихи отмечают направление отклонения (в обоих случаях в крас-

ную сторону, что соответствует случаю, когда  $\omega'_e < \omega''_e$ ). Пунктирные линии соединяют полосы с одинаковыми  $\nu'$ ,  $\nu''$ , расстояние между которыми определяет изотопическое смещение  $\nu^i_\nu - \nu_\nu$ . Знаки смещения по обе стороны от начала различны. Полоса более легкой молекулы всегда лежит дальше от  $\nu_e$ , чем соответствующая полоса более тяжелой молекулы; это означает, что соответствующие друг другу системы полос двух (или многих) изотопных молекул построены совершенно одинаково и отличаются только масштабом. Для более легкой молекулы масштаб больше приблизительно в отношении  $1:\rho$  или  $\rho:1$ .

Зависимость величины смещения от масс можно выяснить пользуясь приближенным равенством (39), определяющим ( $\rho - 1$ ) — важнейший коэффициент в выражении для смещения. Прежде всего, мы видим, что смещение растет почти пропорционально разности масс обоих изотопов  $M - M^i$ . Так например смещение будет у одних и тех же полос почти вдвое больше для  $^{30}\text{Si}^{14}\text{N} - ^{28}\text{Si}^{14}\text{N}$ , чем для  $^{29}\text{Si}^{14}\text{N} - ^{28}\text{Si}^{14}\text{N}$ . Во-вторых, смещение, выраженное в процентах  $\nu_\nu$ , возрастает почти пропорционально массе  $M'$  второго атома в том случае, когда  $M' < M$ . Например, смещения (выраженные в процентах) для  $^{65}\text{Cu}^{19}\text{F} - ^{63}\text{Cu}^{19}\text{F}$ ,  $^{65}\text{Cu}^{35}\text{Cl} - ^{63}\text{Cu}^{35}\text{Cl}$  находятся в отношении  $1:19:35$  (рис. 25). В-третьих, смещение, выраженное в процентах, быстро уменьшается с увеличением  $M$ , если  $M - M^i$  и  $M'$  остаются постоянными, например, для  $^{63}\text{Cu}^{37}\text{Cl} - ^{63}\text{Cu}^{35}\text{Cl}$  оно будет много больше, чем для  $^{63}\text{Cu}^{81}\text{Br} - ^{63}\text{Cu}^{19}\text{Br}$ .

Для колебательного эффекта в полосах с большими значениями  $\nu'$  и  $\nu''$ , в особенности в системе с большими величинами  $x'_e \omega'_e$  или  $x''_e \omega''_e$ , приближенное уравнение (41) уже недостаточно и следует применять более точное уравнение (40а). Это касается, в особенности, систем с длинными цепями полос. В этом случае пренебрежение квадратичными членами в равенстве (40b) уже недопустимо, так как одно квантовое число ( $\nu'$  или  $\nu''$ ) достигает очень больших значений при очень малых значениях другого ( $\nu''$  или  $\nu'$ ).

Изменение изотопического смещения от полосы к полосе в цепи полос лучше всего выражается равенством (40с).

Кривая, которая получится, если построить смещение в функции  $\nu'$ , имеет вид параболы (рис. 26). Для полос, принадлежащих к цепи с данными  $\nu'$ , смещение при увеличении  $\nu'$  возрастает сначала почти линейно, затем проходит через максимум и далее с увеличением расстояния от начала опять падает. У всех цепей максимум лежит при одном и том же значении  $\nu'$ . Заметим далее, что смещение может дважды изменять знак в пределах одной цепи полос.

Все эти свойства колебательного эффекта изотопии были впервые рассмотрены Патковским и Кэртисом<sup>99</sup>, которым удалось также экспериментально обнаружить их при исследовании полос поглощения JCl.

γ) Эффект изотопии у ротационных термов. Из уравнения (36) и шести последних равенств (38) мы получаем для ротационного термина той молекулы, которая реже встречается:

$$F^i(J) = \rho^2 B_e N^2 - \rho^3 a_i u N^2 + \rho^4 D_e N^4 + \rho^5 a_i u N^4 + \rho^6 E_e N^6 + \dots$$

и для смещения термов:

$$\left. \begin{aligned} F^i(J) - F(J) &= (\rho^2 - 1) B_e N^2 - \\ &- (\rho^3 - 1) a_i u N^2 + (\rho^4 - 1) D_e N^4 + \dots \end{aligned} \right\} \quad (42)$$

Ротационная часть волнового числа линии, соответствующей переходу  $v', J' \rightarrow v'', J''$  может быть поэтому написана так:

$$\nu_r + (B'_e N'^2 - B''_e N''^2) - (\alpha' u' N'^2 - \alpha'' u'' N''^2) + (D'_e N'^4 - D''_e N''^4) + \dots,$$

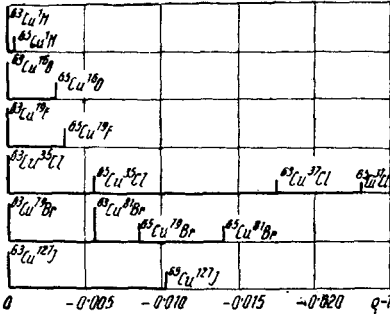


Рис. 25. По Мелликэну

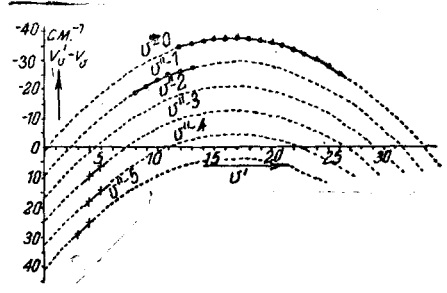


Рис. 26. По Патковскому и Кэртису

и поэтому изотопическое смещение линии вследствие ротационного эффекта будет совершенно строго определяться выражением:

$$\left. \begin{aligned} \nu_r^i - \nu_r &= (\rho^2 - 1) (B'_e N'^2 - B''_e N''^2) + \\ &+ (\rho^3 - 1) (\alpha' u' N'^2 - \alpha'' u'' N''^2) + \\ &+ (\rho^4 - 1) (D'_e N'^4 - D''_e N''^4) + \dots \end{aligned} \right\} \quad (43a)$$

Если заменить  $(\rho^3 - 1)$ ,  $(\rho^4 - 1)$  через  $\frac{3}{2} \cdot (\rho^2 - 1)$ ,  $2(\rho^2 - 1)$ , то приближенно получится:

$$\left. \begin{aligned} \nu_r^i - \nu_r &= (\rho^2 - 1) \left[ \nu_r - \frac{1}{2} (\alpha' u' N'^2 - \alpha'' u'' N''^2) + \right. \\ &\left. + (D'_e N'^4 - D''_e N''^4) + \dots \right] \end{aligned} \right\} \quad (43b)$$

или, если пренебречь малыми разностями в уравнении (43), получается:

$$\nu_r^i - \nu_r = (\rho^2 - 1) \nu_r$$

Это уравнение, которое построено аналогично уравнению (41), содержит важнейшие факты, относящиеся к эффекту изотопии в ротационных спектрах. Этот эффект иллюстрируется рис. 27. Ветви  $P, Q, R$  (переход  ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ ), относятся к более распространенным, а  $P^i, Q^i, R^i$  — к более редким молекулам. В данном случае более легкая молекула является вместе с тем менее распространенной;  $(\rho^2 - 1)$  принято равным  $+0,2$ . Кресты на диаграмме обозначают действительно существующие спектральные линии, а пунктирные кривые получены в результате экстраполяции. Ротационное смещение линии приблизительно пропорционально разности волновых чисел данной линии ( $\nu_r$ ) и нулевого места ( $\nu_0$ ) и исчезает при  $\nu_0$ . Следовательно, расщепление линии, вызываемое изотопией, симметрично по отношению к нулевому месту и этим существенно отличается от совершенно аналогичного расщепления линий, вызываемого взаимодействием вращения ядер и движения электронов. Структура полос обеих изотопных молекул одинакова и отличается (так же как при колебательном эффекте) только масштабом, который для более легкой молекулы больше, чем для тяжелой в отношении  $\frac{\rho^2}{1}$ . Хотя коэффициент  $(\rho^2 - 1)$  в формуле (44), определяющий величину ротационного смещения, приблизительно в два раза больше коэффициента  $(\rho - 1)$  в уравнении (41), однако в общем ротационный эффект изотопии значительно меньше вибрационного, так как  $\nu_r \ll \nu_v$ . Для очень

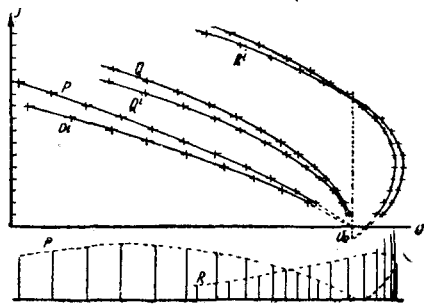


Рис. 27

растянутых полос он может все же достигать нескольких Å. Зависимость коэффициента ротационного эффекта изотопии от масс атомов  $M, M^i, M'$  практически та же, что и у коэффициента  $(\rho - 1)$ .

Ротационный эффект в том виде, в котором он изображен на рис. 27, может наблюдаться только у той полосы, для которой вибрационный эффект равен нулю. Для любой другой полосы наблюдаемое смещение алгебраически складывается из постоянного (в пределах полосы) вибрационного эффекта и изменяющегося ротационного (если отвлечься от ничтожно малого эффекта изотопии электронных термов). Поэтому параболы рис. 27 должны быть смещены по горизонтали на расстояние  $\nu_v^i - \nu_v$  (в правильном направлении).

Общее смещение, вызываемое изотопией, может быть больше или меньше той части смещения, которая связана только с вибрационными термами и притом на величину, определяемую уравнениями (43) и (44).

б) Измерения изотопов по методу полосатых спектров

а) Общие соображения. Наблюдение смещений, вызываемых изотопией, важно не только потому, что оно может подтвердить существование изотопов, найденных при помощи масс-спектрографа, но также и потому, что в тех случаях, когда при помощи масс-спектрографа трудно убедиться в существовании нового изотопа,— как например в случае образования гидридов,— исследование полосатых спектров может дать определенный ответ, так как этот метод свободен от ряда недостатков, характерных для масс-спектрографического.

При отыскании редких изотопов методом каналовых лучей может случиться, что массовые числа, соответствующие искомым изотопам, заняты линиями молекул, что чрезвычайно затрудняет выделение истинных изотопов. Так например нахождение слабых изотопов С, N и O сильно затрудняется присутствием линий С, СН, СН<sub>2</sub>, СН<sub>3</sub>, СН<sub>4</sub>, O, OH, OH<sub>2</sub> и ряда других, происходящих от загрязнений. При анализе полосатых спектров это затруднение совершенно отсутствует. Однако анализ полосатых спектров стал одним из важных средств исследования изотопии не только потому, что он может служить для подтверждения сомнительных изотопов и нахождения новых. Высокая прецизионность новейших измерений смещения, вызываемого изотопией, позволяет также с большой точностью определить значение  $\rho$ .

Для этого необходимо пользоваться точными равенствами (40) или (43), привлекая, в случае надобности, члены более высокого порядка. Однако измерение дает прямо значение массы изотопа только в случае изотопов элемента-стандарта (например при наблюдении смещений у  $^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ ). Во всех остальных случаях значение  $\rho$  дает возможность вычислить только отношение масс изотопов, да и то лишь при наблюдении полосатого спектра молекулы типа  $M_2$ , ибо если  $M' = M$ , то  $\frac{M}{M^2} = 2\rho^2 - 1$ . В общем случае для определения массы изотопа по данным исследования спектральных полос необходимо знать как массу основного изотопа  $M$ , так и массу партнера, входящего в молекулу  $M'$ . Значения  $M$  и  $M'$  могут, очевидно, быть получены только при помощи масс-спектрографа. Как было указано Мекке и Вурмом<sup>111</sup>, возможность точного непосредственного измерения масс изотопов этим методом зависит от того, насколько оправдывается предположение о равенстве междядерных расстояний в обеих молекулах, содержащих различные изотопы.

Действительно, измеряемое смещение дает непосредственно отношение обоих моментов инерции и значения масс изотопов — только при условии равенства расстояний. Расстояние ядер зависит прежде всего от внешнего поля ядра. Это поле может быть не идентичным для двух изотопов, как это показывают попытки

объяснения смещения, вызываемого изотопией в линейных спектрах элементов. Возможно также, что расстояние между ядрами зависит от их масс. Однако, как указывают Мекке и Вурм<sup>111</sup>, отсутствие эффекта изотопии у электронных термов исключает эту возможность.

Далее совершенно ясно, что, производя измерение интенсивностей в полосатых спектрах, можно также определить относительную распространенность (о. р.) изотопов. Если о. р. изотопов  $M$  и  $M^i$  относятся как  $a:1$ , то относительная распространенность молекул  $MM'$  и  $M^iM'$ , соответствующих обоим изотопам, будет также  $a:1$ . Для молекул  $MM$ ,  $M^iM$ ,  $M^iM^i$ , составленных из атомов данного элемента, относительные распространенности будут:

$MM:M^iM:M^iM^i = a^2:2a:1$ , т. е.  $MM:M^iM = \frac{1}{2}a:1$ . Возьмем

в качестве примера Br. Так как оба изотопа  $^{79}\text{Br}$  и  $^{81}\text{Br}$  имеют одинаковую распространенность, то в спектре молекулы  $\text{Br}_2$  интенсивности линий, соответствующих  $^{79}\text{Br}^{79}\text{Br}$ ,  $^{81}\text{Br}^{79}\text{Br}$  и  $^{81}\text{Br}^{81}\text{Br}$ , будут находиться в отношении  $1:2:1$ . Это отношение и было действительно найдено Броуном<sup>163</sup>. При определении о. р. изотопов на основании измерений интенсивности необходимо учитывать „чередование интенсивностей“ и всегда сравнивать сумму интенсивностей четного числа следующих друг за другом линий, принадлежащих к одной ветви  $M^iM$ , с суммой интенсивностей соответствующих линий  $MM$  или  $M^iM^i$ . Строго говоря, для сравнения интенсивностей могут служить только полосы поглощения невозбужденных молекул \* (для которых  $\nu'' = 0$ ). В полосах с большим  $\nu''$  отношение интенсивностей дает о. р. молекулы с данным значением  $\nu''$ , а это отношение не точно равно о. р. молекулы с  $\nu'' = 0$ , так как в термодинамическом равновесии относительная доля молекул с меньшим  $\omega_e$ , т. е. более тяжелых, будет увеличена. Поправка, которую необходимо внести, чтобы учесть это обстоятельство, будет довольно велика, как показали Штенвинкель<sup>101</sup> и Эллиот<sup>102, 103</sup>. Так например Эллиот<sup>102</sup> нашел, что отношение интенсивностей линий, соответствующих молекулам  $^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$  и  $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ , вычисленное как среднее из многочисленных измерений с полосами (12,1), (6,2) и (12,2) равно 1,35. После внесенной поправки на бальтцмановский фактор, который при  $\nu'' = 2$  равен 90%, относительная распространенность обеих молекул оказывается равной 1,46. Если учесть еще поправку на взаимное наложение линий, то это отношение надо еще немного увеличить. Окончательно значение о. р. будет равно 1,58. Это отношение можно вычислить также по химическому атомному весу хлора и весам изотопов 35 и 37, измеренным Астоном. Вычисленное таким путем отношение равно 1,59. Несколько сложнее обстоит дело для эмиссионных полос. Здесь уж нельзя сделать пред-

\* Согласно Дунгэму<sup>100</sup> даже в этом случае вероятности перехода для различных изотопов неодинаковы. Однако этот эффект незначителен.

положение о термодинамическом равновесии, и, кроме того в этом случае даже при постоянном источнике света отношение интенсивностей изменяется от полосы к полосе. Так например Эллиот<sup>103</sup> получает для о. р. молекул  $^{11}\text{B}^{16}\text{O}$  и  $^{10}\text{B}^{16}\text{O}$  из измерений интенсивности линий эмиссионных полос (2,6) и (3,7) два резко отличных значения 3,50 и 4,37. Однако после поправки на функцию возбуждения эти числа становятся равными 3,68 и 3,61, т. е. получается хорошее совпадение.

β) Открытие новых изотопов. Анализ полосатых спектров привел к открытию изотопов  $^{30}\text{Si}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ , ( $^8\text{Be}$ ), ( $^{118}\text{Cd}$ ) и ( $^{108}\text{Cd}$ ). Мелликэн<sup>104</sup> обнаружил в спектре SiN изотоп  $^{30}\text{Si}$ , который ранее причислялся Астоном<sup>25</sup> к группе сомнительных изотопов и существование которого позже<sup>30</sup> было подтверждено масс-спектрографически. Одновременно с этим Мелликэн подтвердил существование  $^{29}\text{Si}$ . Для о. р.  $^{30}\text{Si}$  Мелликэн находит величину немного меньшую, чем для  $^{29}\text{Si}$ ; вместе они составляют приблизительно 1% от  $^{28}\text{Si}$ . Недавно Мак-Келлар<sup>104a</sup> нашел из измерений интенсивностей в спектре SiN, что  $^{28}\text{Si} : ^{29}\text{Si} : ^{30}\text{Si} = 89,6 : 6,2 : 4,2$  (предварительные данные).

Красные атмосферные полосы  $\text{O}_2$  состоят, согласно Дике и Бабкоку<sup>105</sup>, из одной цепи  $\nu'$ -полос (по Мелликэну переход  $^1\Sigma \rightarrow ^3\Sigma$ ) с  $\nu'' = 0$ , из которых (0,0) и (0,1) обычно обозначаются буквами А и В. Вблизи линий полосы А Дике и Бабкок наблюдали 26 линий слабой полосы А', которая, повидимому, имеет ту же структуру, но не может быть включена в ту же систему. Этот факт получил блестящее истолкование в работе Джокока и Джонстона<sup>107</sup>, которые показали, что обнаруженные Дике и Бабкоком слабые спутники линий спектра  $\text{O}_2$  принадлежат к полосе (0,0) молекулы  $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ . Джокок и Джонстон установили, что вычисленные смещения линий (вибрационный и ротационный эффект) полностью совпадают с расстояниями между спутниками и основными линиями полосы А. Бабкок, который после этого снова проверил весь полученный экспериментальный материал, нашел еще 34 линии. Эти результаты не были опубликованы ввиду того, что не существовало полной уверенности в том, что найденные линии действительно принадлежат спектру  $\text{O}_2$ . Однако Джокок и Джонстон, имевшие возможность воспользоваться новыми данными Бабкока, показали, что из 34 линий 27 принадлежат к ротационному спектру молекулы  $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ . Это истолкование подтверждается тем, что линии полосы А' не дают чередования интенсивностей, характерного для спектра молекулы, состоящей из атомов с одинаковыми ядрами, как например  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ . Бабкок<sup>108</sup> подтвердил это истолкование, обнаружив слабую полосу В', представляющую собой полосу (1,0) молекулы  $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ . Далее Джокок и Джонстон показали, что 19 из 22 следующих еще более слабых линий, обнаруженных Бабкоком (полоса А''), следует приписать молекуле  $^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ . Бабкок<sup>108</sup> подтвердил это истолкование измерением ряда других линий; кроме того он смог оценить о. р. изотопов  $^{17}\text{O}$



и  $^{18}\text{O}$ . Оказалось, что  $^{18}\text{O} : ^{16}\text{O} = 1 : 1250$  и  $^{17}\text{O} : ^{18}\text{O} = 1 : 10^4$ .

После того как Бэрдж нашел и устранил ошибку, вкравшуюся в определение нулевого места полосы  $A$ , произведенного ранее Дике и Бабкоком, оказалось, что совпадение между вычисленным и измеренным положением линий  $^{18}\text{O}$  и  $^{17}\text{O}$  практически полное.

Ноде<sup>118</sup> обнаружил, что структура спектра поглощения  $\text{NO}$  может быть объяснена только в том случае, если предположить, что кроме  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  существует также  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  и  $^{14}\text{N}^{17}\text{O}$ . Он нашел для о. р. следующие значения:  $^{16}\text{O} : ^{18}\text{O} : ^{17}\text{O} = 1075 \pm 100 : 1 : 0,12$ . Для массы  $^{18}\text{O}$  было очень скоро найдено точное значение путем прецизионного измерения  $\rho$ . Первое определение массы было проведено Мекке и Вурмом<sup>111</sup>, которые использовали для этой цели ротационный эффект изотопии в полосе  $(0,0)$ . Однако по мнению Вайцеля они получили ошибочное значение. После того как Бабкок и Хог<sup>112</sup> промерили еще ряд линий полосы  $(0,0)$ , соответствующих  $^{17}\text{O}^{16}\text{O}$  и линии полос  $(0,0)$ ,  $(1,0)$  и  $(2,0)$ , принадлежащие молекуле  $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ , Бабкок и Бэрдж<sup>112</sup> вычислили, пользуясь методом, разработанным Бэрджем, прецизионное значение для  $^{18}\text{O}$  ( $18,0026$  с ошибкой, не превышающей  $10^{-5}$ ). Это значение было получено от вибрационного эффекта изотопии и очень хорошо совпадает с гораздо менее точным значением, найденным из ротационного эффекта. Для массы  $^{17}\text{O}$  пока еще нет спектроскопических определений. Джиок<sup>220</sup> получил для нее прецизионное значение ( $17,0029$ ), пользуясь данными опытов с расщеплением атомов, произведенных Киршем. Способ, употребленный Джиоком, был впоследствии использован Чадвиком, Констэблем и Поллардом<sup>221</sup> для определения масс ряда других изотопов. Однако так как эти значения получены при определенных допущениях относительно структуры исследуемых ядер, то мы не будем приводить их здесь.

О. р. изотопов кислорода были найдены Мекке и Чайльдсом<sup>113</sup> путем особенно тщательных измерений и оказались равными  $^{16}\text{O} : ^{18}\text{O} : ^{17}\text{O} = 630 \pm 20 : 1 : 0,2$ . Интенсивности линий, измеренные нулевым методом, после учета аномалий в ходе интенсивности у симметричной молекулы  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$  непосредственно дают отношение, в котором смешаны между собой изотопы. При этом, конечно, необходимо принимать во внимание поправку на закон распределения интенсивностей, впервые примененную Эллиотом в его измерениях спектров  $\text{Cl}_2$  и  $\text{VO}$ . Чтобы определить эту поправку, Мекке и Чайльдс измерили с точностью до  $1-2\%$  распределение интенсивности в полосах атмосферы и приняли во внимание влияющие температуры.

Неожиданный факт большой распространенности  $^{18}\text{O}$ , обнаруженный Бабкоком и Ноде, должен приводить к большому различию между стандартами, применяющимися в химии ( $\text{O} = 16$ ) и в масс-спектрографии ( $^{16}\text{O} = 16$ ). Атомные веса, найденные при помощи масс-спектрографа, необходимо умножать еще на  $0,99978$  для того, чтобы сравнивать с атомными весами, измеренными хими-

ческими методами. Согласно новым масс-спектрографическим измерениям Смайза <sup>83a</sup> о. р. изотопа <sup>16</sup>O еще выше и составляет 1/500; поэтому переводной множитель равен 0,99973.

Кинг и Бэрдж <sup>114</sup> показали, что в спектре молекулы C<sub>2</sub> наиболее сильные полосы (1,0) и (2,0), соответствующие переходам (<sup>3</sup>Π → <sup>3</sup>Π), имеют слабых спутников, линии которых смещены от соответствующих линий главной полосы <sup>12</sup>C<sup>12</sup>C на расстояния, равные изотопическим смещениям, вычисленным для молекулы <sup>13</sup>C<sup>12</sup>C. Присутствие <sup>13</sup>C<sup>12</sup>C было также установлено Бэрджем <sup>115</sup> в спектре поглощения CO (по наблюдениям Гопфильда) и Кингом и Бэрджем <sup>116</sup> в „фиолетовых“ полосах CN. Так как у <sup>12</sup>C ядерный спин равен нулю, то у симметричной молекулы <sup>12</sup>C<sup>12</sup>C в главной полосе наблюдается выпадение линий, в то время <sup>13</sup>C<sup>12</sup>C не дает никакого „чередования“. Измерение о. р. в этом случае очень затруднительно, так как при различных температурах излучения источника получают резко различные значения. Кинг и Бэрдж дают приближенное значение <sup>13</sup>C : <sup>12</sup>C = 1 : 400. Отношение масс <sup>13</sup>C к <sup>12</sup>C по данным этих авторов равно 13 : 12 с точностью до 10<sup>-4</sup>. Относительный дефект массы <sup>13</sup>C должен быть поэтому равен  $+3,0 \pm \sqrt{0,3^2 + \left(\frac{13}{12}\right)^2} = +3,0 \pm 1,1$  (если для <sup>12</sup>C взять астоновское значение массы). Для массы находим <sup>13</sup>C = 13,0039. О. р. по новым данным Дженкинса и Орнштейна равны приблизительно <sup>13</sup>C : <sup>12</sup>C = 1 : 106. Это значение хорошо согласуется с масс-спектроскопическими измерениями Тэта, Смайза и Вона <sup>59a</sup>, Вона, Уилльямса и Тэта <sup>59b</sup> и с химическим весом, для которого Вудхэд и Уитлоу-Грэй <sup>228</sup> нашли значение 12,011, но несовместимо с интернациональным атомным весом С.

Ноде <sup>118</sup> нашел в уже упомянутых полосах NO ясные признаки присутствия молекулы <sup>15</sup>N<sup>16</sup>O. Существование <sup>15</sup>N было твердо установлено Герцбергом <sup>119</sup> при измерениях в спектре N<sub>2</sub>, на линиях полос, принадлежащих переходу <sup>3</sup>Π → <sup>3</sup>Π. Наилучшее спектроскопическое определение этого изотопа принадлежит Морфи и Юрею <sup>110</sup>, которые из измерений интенсивностей в спектре NO нашли: <sup>15</sup>N : <sup>14</sup>N = 1 : 346. Это отношение было получено в предположении, что справедливо данное Мекке и Чайльдсом значение <sup>18</sup>O : <sup>16</sup>O. О. р. изотопа <sup>15</sup>N, найденная Морфи и Юреем, почти не отличается от величины, полученной Бэрджем и Менцелем <sup>227</sup> из астоновского значения массы <sup>14</sup>N и химического атомного веса N, равной 1 : 320. При помощи масс-спектрографа для о. р. получается значение 1 : 265 ± 8. Для массы <sup>15</sup>N Бэрдж <sup>121</sup> находит из измерений Герцберга значение 15,0027, откуда следует, что относительный дефект массы равен +2,0.

Ватсон и Паркер нашли в полосе (0,0) системы (<sup>2</sup>Π → <sup>2</sup>Σ) молекулы ВеН слабые линии, которые соответствуют изотопическому смещению для <sup>8</sup>Ве <sup>1</sup>H. О. р. <sup>8</sup>Ве : <sup>9</sup>Ве по оценке авторов составляет 1 : 2000.

Однако Ольсон, исследовавший тот же спектр, сомневается

в существовании  $^{8}\text{Be}$  и истолковывает часть соответствующих линий как результат интерференции.

Согласно предварительному сообщению Свенсона<sup>124</sup> в спектре CdH можно по изотопическому смещению не только подтвердить присутствие известных изотопов  $^{114}\text{Cd}$ ,  $^{112}\text{Cd}$ ,  $^{110}\text{Cd}$  и  $^{116}\text{Cd}$ , но и обнаружить также новые изотопы  $^{118}\text{Cd}$  и  $^{108}\text{Cd}$ . Подтверждения этого мы пока еще не имеем.

γ) Измерение известных изотопов. Смещение, вызываемое изотопией в ротационно-колебательных спектрах, было впервые обнаружено Лумисом<sup>93</sup> и Кратцером при анализе наблюдений Аймса<sup>125</sup>, относящихся к полосе поглощения (2,0) молекулы HCl. Лумису и Кратцеру удалось доказать, что в спектре HCl присутствуют оба изотопа  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$ . Компоненты  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$  и  $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$  (рис. 28) были впоследствии полностью разделены

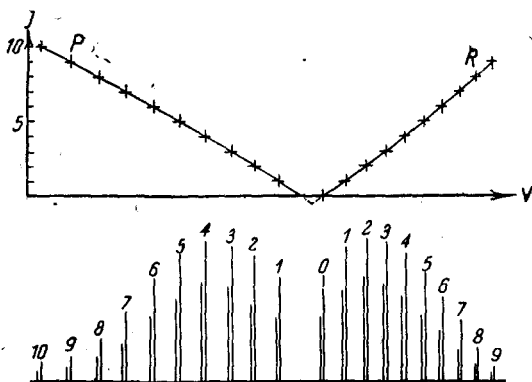


Рис. 28. По Джевансу

Мейером и Левиным<sup>126</sup> не только в полосе (2,0) при  $1,75\mu$ , но также в основной полосе (1,0) при  $\lambda = 3,46\mu$ . Беккер<sup>127</sup>, тщательно промерив линию P (3) полосы (2,0), высказал предположение о существовании  $^{39}\text{Cl}$  и указал на то, что присутствие этого изотопа подтверждается также данными Мейера и Левина<sup>126</sup>. Геттнер и Боле<sup>128</sup>, снявшие полосы (2,0) при большей разрешающей силе, нашли вблизи каждого дублета третьего спутника соответствующего  $^{39}\text{Cl}$ , и у некоторых линий — намеки на присутствие изотопа  $^{40}\text{Cl}$ . Однако Гарди и Сезерлэнд<sup>129</sup>, снявшие ту же полосу при еще большей дисперсии, не смогли найти никаких следов  $^{39}\text{Cl}$  и  $^{40}\text{Cl}$ , хотя они могли бы обнаружить эти изотопы даже при  $\rho = 1:1500$ . Отсюда следует, что максимумы, найденные Геттнером и Боле, имеют какое-то иное происхождение. Ашлей и Дженкинс<sup>148</sup>, изучавшие электронные полосы AgCl в видимой области, исключают существование  $^{39}\text{Cl}$  с еще большей определенностью: по данным их измерений  $^{39}\text{Cl}:^{35}\text{Cl} < 1:4400$ .

Мы уже упоминали о том, что по утверждению Кальмана и Ла-

зарева<sup>56</sup> им удалось открыть  $^{39}\text{Cl}$  (при помощи масс-спектрографа), имеющий еще меньшее значение  $\rho$ , чем приведенное выше. Однако, если даже это открытие подтвердится, оно не сможет служить аргументом в пользу данных Геттнера и Боме, так как  $\rho$  слишком мала для того, чтобы  $^{39}\text{Cl}$  можно было обнаружить спектроскопически. Для недавно открытого изотопа  $^2\text{H}$ , как показали Гарди, Беккер и Деннисон<sup>130</sup>, также можно установить изотопическое смещение. Так как  $\rho$  для  $^2\text{HCl}$  и  $^1\text{HCl}$  очень велико, то вибрационный эффект очень ясно выражен и нулевое место полосы (1,0) лежит при 4,8  $\mu$ . Таким образом полоса (1,0) резко отделена от полосы (1,0) молекулы  $^1\text{HCl}$  и каждая линия ее в свою очередь состоит из дублета, соответствующего молекулам  $^2\text{H}^{35}\text{Cl}$  и  $^2\text{H}^{37}\text{Cl}$ . Точное измерение  $\rho$ , вместе с атоновскими значениями масс  $^1\text{H}$  и  $^{35}\text{Cl}$ , дает для массы  $^2\text{H}$  значение  $2,01367 \pm 0,00010$  в прекрасном согласии с величиной, найденной (измеренной при помощи масс-спектрографа) Бейнбриджем<sup>71,76</sup>. Брамлей, на основании теоретических соображений вносит в это значение небольшую поправку и получает для массы  $^2\text{H}$  величину  $2,01360 \pm 0,0010$ .

В электронных полосах, лежащих в видимой и ультрафиолетовой области, кроме уже упомянутых новых изотопов, был обнаружен также целый ряд изотопов, найденных впервые на масс-спектрографе. Для  $^2\text{H}$  ротационный и вибрационный эффекты наблюдались Ашлеем<sup>132</sup> в спектре  $\text{H}_2$  (обогащенная проба) и Джонстоном и Доусоном<sup>133</sup> — в спектре  $\text{OH}$  (также обогащенная проба). В небогатенных пробах (чистая вода) Чемберлен и Куттер<sup>134</sup> нашли несколько слабых линий спектра  $\text{OH}$ , которые следует приписать  $^2\text{H}$ . На обогащенных пробах вибрационный и ротационный эффект был изучен также Гольстом и Гюльтенем<sup>134a</sup> в спектре  $\text{AlH}$ , Дике и Блю<sup>134b</sup> в спектре  $^1\text{H}^2\text{H}$  и  $^2\text{H}_2$ , Джипсоном<sup>134c</sup> на 12 полосах системы  $^1\text{H}^2\text{H}$  и Бейтлером и Ми<sup>134d</sup> в спектрах флюоресценции  $^1\text{H}^2\text{H}$ . Гольст и Гюльтен установили при прецизионных измерениях  $\rho^2$ , что нельзя пренебрегать влиянием электронной системы на момент инерции молекулы. Для изотопов  $^6\text{Li}$  и  $^7\text{Li}$  колебательный и ротационный эффект изотопии был найден Гарвеем и Дженкинсом<sup>135</sup> в спектре  $\text{Li}_2$ . Для  $\rho$ :  $^7\text{Li}:^6\text{Li}$  Накамура<sup>136</sup> дает на основании измерений спектра  $\text{LiH}$  значения, лежащие в пределах от 2:1 до 8:1, в зависимости от условий возбуждения. Вик и Коверинг<sup>137</sup> находят из измерений интенсивностей линий в спектре  $\text{Li}_2$  значение  $^7\text{Li}:^6\text{Li} = 7,2:1$ . Этот результат находится однако в противоречии с наилучшим масс-спектрографическим определением  $\rho$ , произведенным Бейнбриджем<sup>53</sup>.

Прецизионное измерение  $\rho$  по вибрационному эффекту изотопии у  $\text{Li}_2$ , произведенное Мак-Келларом и Дженкинсом<sup>138</sup>, дает  $^7\text{Li}:^6\text{Li} = 2\rho^2 - 1 = 1,1690 \pm 0,0003$ . То же значение  $\rho$  получается и при измерении  $\rho$  по ротационному эффекту изотопии. Эти измерения еще усиливают расхождение с данными масс-спектрографическими исследований Бейнбриджа<sup>53</sup> и да-Коста<sup>42</sup>. Для изотопов

бора  $^{10}\text{B}$  и  $^{11}\text{B}$  вибрационный и ротационный эффект был найден Мелликэном в спектре  $\text{BO}$  (первое наблюдение изотопического смещения в электронных полосах). Наблюдения Мелликэна были подтверждены Дженкинсом<sup>140</sup>. Эллиот путем тщательного измерения интенсивностей в спектре  $\text{BO}$  нашел для о. р.  $^{11}\text{B}:^{10}\text{B}$  значение  $3,63 \pm 0,02$ . Патон и Эльми<sup>141</sup> из измерений в спектре  $\text{BH}$  получают для о. р. значение  $4,86 \pm 0,15$ . Так как для гидридов изотопическое смещение имеет относительно малую величину, то можно думать, что влияние поправок в этом случае также будет меньше сказываться.

Прецизионное измерение  $\rho$  для спектра  $\text{BO}$  дало возможность Дженкинсу и Мак-Келлару с большой точностью определить отношение масс  $^{11}\text{B}:^{10}\text{B}$ . Оно оказалось равным  $1,09961 \pm 0,00006$ . Это значение полностью совпадает с вычисленным на основании данных Астона. Таким образом в работе Дженкинса и Мак-Келлара был впервые независимо от масс-спектроскопии измерен наклон (в определенной точке) астоновской кривой относительных дефектов масс, с точностью, значительно превышающей точность измерений Астона.

Эффект изотопии для изотопов  $\text{Mg}$  24, 25 и 26 наблюдался Ватсоном<sup>143</sup> в спектре  $\text{MgH}$ , Пирсом<sup>144</sup> — в спектре  $\text{MgH}^+$  и Дженкинсом и Гринфельдом в спектре поглощения  $\text{MgF}$ . Изотопы  $\text{Si}$ : 28, 29 и 30 наблюдались Мелликэном<sup>104</sup>, Мак-Келларом<sup>104a</sup> и Дженкинсом и ДеЛашло<sup>146</sup>. Изотопы хлора 35 и 37 наблюдались многими исследователями как в спектрах инфракрасной области, так и в спектрах, лежащих в видимой области. Как уже указывалось, Эллиот<sup>102</sup> произвел точное определение о. р. в спектре поглощения  $\text{Cl}_2$  и нашел:  $^{35}\text{Cl}:^{37}\text{Cl} = 1,46:1$ . Это отношение следует еще немного увеличить (максимум на 20%), так как для части линий возможно наложение. На основании данных о чередовании интенсивности в спектре  $\text{Cl}_2$  можно определить также ядерный спин  $^{35}\text{Cl}$ . Изотопы  $\text{Cl}$  наблюдались также следующими авторами. Махан-ти<sup>146a</sup> в спектре  $^{27}\text{AlCl}$ , Гедфельдом<sup>147</sup> в спектре  $^{40}\text{CaCl}$ , Ашлеем и Дженкинсом у  $\text{AgCl}$ , Петрикальном и Гохбергом<sup>149</sup> у  $^{115}\text{InCl}$ , Джевоном<sup>150</sup> и Фергюсоном<sup>151</sup> у  $^{119}\text{SnCl}$  (причем Джевонос нашел также очень слабые признаки эффекта изотопии, соответствующего  $\text{Sn}$ , хотя разрешающая сила аппарата была слишком мала для того, чтобы этот эффект можно было установить), Гибсоном<sup>97</sup>, Вильсоном<sup>182</sup>, Патковским и Кэртисом<sup>199</sup>, Дэрбишайром<sup>153</sup> и Броуном и Гибсоном<sup>154</sup> — в спектре  $^{127}\text{JCl}$ , Фергюсоном<sup>155</sup> у  $^{197}\text{AuCl}$ , Виландом<sup>156</sup> у  $^{200,6}\text{HgCl}$  и Бутковым<sup>157</sup> у  $^{204}\text{TeCl}$ . Изотопы калия 39 и 41 наблюдались Ритчлем и Вилларом<sup>158, 159</sup> в спектре  $\text{K}_2$ . Для изотопов  $\text{Cu}$  63 и 65 Мелликэн<sup>160</sup> идентифицировал полосы изотопных молекул  $\text{Cu}^1\text{H}$ . Ритчль<sup>159</sup> измерил изотопическое смещение (вибрационный эффект) в спектрах галогенидов  $\text{Cu}$  — для молекул  $\text{Cu}^{19}\text{F}$ ,  $\text{Cu}^{35}\text{Cl}$ ,  $\text{Cu}^{37}\text{Cl}$ ,  $\text{Cu}^{79}\text{Br}$ ,  $\text{Cu}^{81}\text{Br}$  и  $\text{Cu}^{127}\text{J}$ . В спектре  $\text{Cu}^{127}\text{J}$  эффект изотопии был обнаружен уже Мелликэном<sup>160</sup>, который предполагал, что ему удалось отыскать новый

изотоп  $^{61}\text{Cu}$ . Бромлей<sup>161</sup> находит из измерений Ритчля для масс изотопов  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$  отношение  $^{63}\text{Cu} : ^{65}\text{Cu} = (63-x) : (65-x)$ . Таким образом относительный дефект массы для обоих изотопов оказывается равным — с точностью до  $2 \cdot 10^{-6}$ . Для Zn Виланд<sup>156</sup> наблюдал в спектре  $\text{Zn}^{127}\text{J}$  два наиболее распространенных изотопов 64 и 66. Для изотопов Ga 69 и 71 вибрационный эффект был измерен в спектре Ga  $^{35}\text{Cl}$  Петрикальном и Гохбергом<sup>149</sup>. Шапиро, Гиббс и Лаубенгайер<sup>162</sup> обнаружили в спектре Ge  $^{32}\text{S}$  эффект изотопии, соответствующий изотопам германия 70, 72, 74 и 76, и нашли для их о. р. значения 61:68:100:11. Для изотопов (71), (73) и (75) эффект не был обнаружен. Изотопы Br 79 и 81 были обнаружены Броуном<sup>163</sup> в спектре поглощения Br<sub>2</sub>, Племлеем<sup>163a</sup> в спектре флюоресценции Br<sub>2</sub>, Виландом<sup>156</sup> у  $^{202}\text{HgBr}$  и Бутковым<sup>157</sup> в спектре поглощения  $^{204}\text{TlBr}$ . Изотопы Sr 88 и 86 были найдены Гарвеем и Дженкинсом<sup>135</sup> в спектре Sr  $^{19}\text{F}$  и Гедфельдом<sup>147</sup> в полосах Sr  $^{35}\text{Cl}$ , Sr  $^{37}\text{Cl}$ , Sr  $^{73}\text{Br}$ , Sr  $^{81}\text{Br}$ . Для изотопов серебра 107 и 109 изотопическое смещение наблюдалось Бенгстеном и Лоссоном<sup>164</sup> в спектре Ag  $^1\text{H}$  и Брайсом<sup>165</sup> в спектрах Ag  $^{35}\text{Cl}$ , Ag  $^{37}\text{Cl}$ , Ag  $^{79}\text{Br}$ , Ag  $^{81}\text{Br}$ , Ag  $^{127}\text{J}$ . Для изотопов Sb 121 и 123 вибрационный эффект был найден Ноде<sup>166</sup> в спектре поглощения Sb<sub>2</sub>. Изотопы Ba 136 и 138 были обнаружены Гедфельдом в полосах Ba  $^{35}\text{Cl}$ , Ba  $^{37}\text{Cl}$ , Ba  $^{39}\text{Br}$ , Ba  $^{81}\text{Br}$ . (Изотопы 135 и 137 не были найдены.) Для Hg Гюльтен и Мрозовский<sup>168</sup> нашли в полосах Hg  $^1\text{H}$  эффект изотопии, соответствующий изотопам с массовыми числами 198, 200, 202 и 204. Виланд<sup>156</sup> приписал некоторые кванты в спектре Hg Br молекулам  $^{198}\text{Hg}^{79}\text{Br}$ ,  $^{202}\text{Hg}^{79}\text{Br}$ ,  $^{198}\text{Hg}^{81}\text{Br}$  и  $^{202}\text{Hg}^{81}\text{Br}$ .

Основные изотопы свинца 206, 207 и 208, согласно Блументалю<sup>169</sup>, можно обнаружить в спектре Pb  $^{16}\text{O}$ . Свинец был первым элементом, у которого было обнаружено различие в спектрах изотопов — Гребе и Коненом<sup>170</sup>.

Эти авторы показали, что высшие члены выбранной ими спектральной серии, соответствующей урановому свинцу, имеют длины волн, отличающиеся на  $0,055 \text{ \AA}$  от длин волн соответствующих линий обычного свинца.

### с) Смещения, вызываемые изотопией в спектрах трехатомных и многоатомных молекул

Для этого случая пока еще нет разработанной теории. Попытки построения такой теории были сделаны Салантом и Розенталем<sup>171</sup> и Аделем<sup>171a</sup>. Анри и Гоуэлл<sup>172</sup> наблюдали эффект изотопии для Si в спектре  $\text{COCl}_2$ ; Гудив и Штейн<sup>173</sup> нашли этот эффект в спектре  $\text{SiO}_2$ . Кроме того, Бартоломе и Клузиус<sup>173a</sup> и Эллис и Зорге<sup>173b</sup> наблюдали изотопию H в инфракрасных полосах поглощения водяного пара. Франк и Вуд обнаружили изотопию в ультрафиолетовом спектре водяного пара.

## 2. Смещения, вызываемые изотопией в линейных спектрах

Для выяснения разницы в линейных спектрах изотопов одного и того же элемента в общем случае необходимо кроме непосредственного различия в массе учесть также другие отличия.

Поэтому эффект изотопии оказывается для линейных спектров гораздо более сложным и запутанным и теоретическое истолкование его значительно менее полным, чем для полосатых спектров.

### а) Системы с одним электроном

Соотношения оказываются простыми только для систем с одним электроном (H, He<sup>+</sup>, Li<sup>++</sup>, Be<sup>+++</sup>...), для которых полностью справедлива боровская теория. Для ядра с массой  $M$  или  $M^i$ , вокруг которого вращается электрон с массой  $m_e$ , имеет место, при учете движения ядра, следующее известное соотношение:

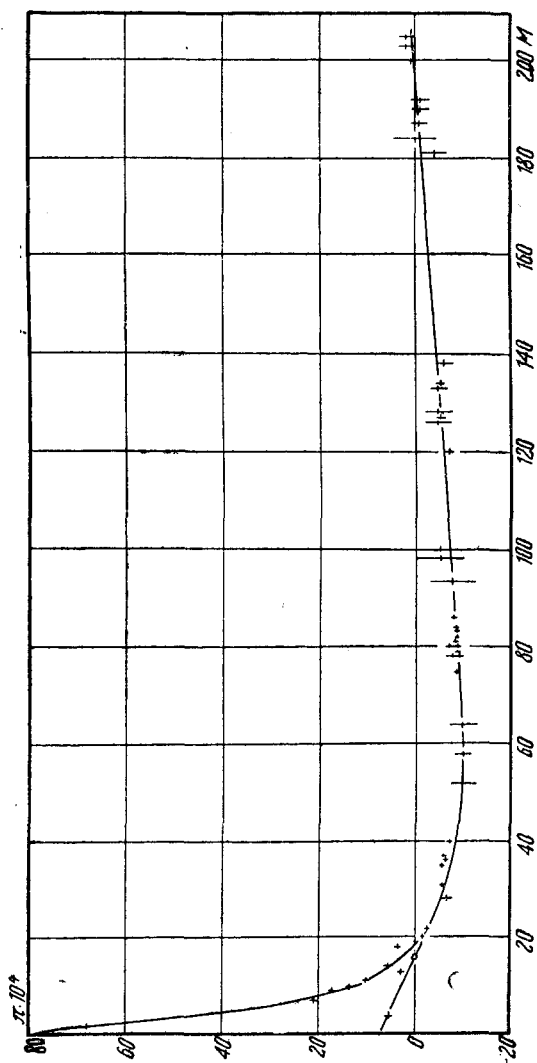
$$\nu = \frac{2\pi^2 Z^2 e^2}{ch^3} \cdot \frac{Mm_e}{M+m_e} \cdot \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (45)$$

где  $Z$ —заряд ядра, а  $n'$  и  $n''$  главные квантовые числа, соответствующие верхнему и нижнему уровню. Смещение, вызванное изотопией, составляет поэтому:

$$\nu^i - \nu = \frac{2\pi^2 Z^2 e^2}{ch^3} \left( \frac{M^i m_e}{M^i + m_e} - \frac{M m_e}{M + m_e} \right) \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) = \frac{m_e (M^i - M) \nu}{M M^i}. \quad (46)$$

Практически единственный, но зато тем более выразительный, пример использования этого соотношения мы находим для водорода. У изотопа H с массой 2 вычисленное смещение составляет для линий  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$  серии Бальмера ( $n''=2$ ) соответственно 4,16, 5,61, 6,29, 6,65  $\text{см}^{-1}$ . Юрей, Брикведде и Морфи<sup>179</sup> не только могли обнаружить существование изотопа  $^2\text{H}$  при исследовании слабых спутников линий бальмеровской серии, но им удалось также обогатить этот редкий изотоп путем фракционной дистилляции жидкого водорода. Линии  $^2\text{H}$  должны, очевидно, иметь дублетную структуру, как и линии  $^1\text{H}$ . Для линии  $\alpha$   $^2\text{H}$  Юрею и его сотрудникам действительно удалось разрешить дублет; для остальных линий можно было установить только их значительную размытость, которую и следовало ожидать для неразрешенных дублетов. При этом оказалось, что линии менее широки и диффузны, чем соответствующие линии  $^1\text{H}$ ,—очевидно, из-за более слабого Допплер-эффекта. (Атомы  $^1\text{H}$  вследствие меньшей массы при той же температуре двигаются в среднем в 1,4 раза быстрее, чем атомы  $^2\text{H}$ .) Отношение содержания  $^2\text{H}$  к  $^1\text{H}$  было оценено примерно в 1/4000. Оценка производилась путем определения длительности экспозиции, необходимой для того, чтобы на пластинке могли появиться соответствующие линии  $^1\text{H}$  или  $^2\text{H}$ . Этот результат совпадает с предположениями Бэрджа и Менцеля<sup>227</sup>. Эти авторы указали на то, что после открытия изотопов O, обладающих сравнительно

большой распространенностью, найденное ранее совпадение между химическим атомным весом водорода и измеренным Астоном весом изотопа  $^1\text{H}$  становится непонятным и его можно объяснить только допустив существование  $^2\text{H}$  с о. р., равной 1:4500.



Однако указанное совпадение было вначале дискредитировано измерениями Блэкнея<sup>61</sup>, согласно данным которого о. р.  $^2\text{H}$  должна быть значительно менее (1:30 000). Так как Юрей и его сотрудники<sup>175</sup> указали, что значение о. р., полученное ими, могло быть искажено влиянием абсорбции и так как Гарди, Баркер и Денни-



сон <sup>130</sup> нашли при исследовании полосатых спектров величину, близкую к результатам Блэкнея (1:35 000), то в течение некоторого времени значение, данное Блэкнеем, считалось наиболее правильным. Рэнк <sup>176</sup> в своих измерениях, произведенных с Н-линией, оценил о. р. изотопа <sup>2</sup>Н еще ниже (1:80 000).

После нового определения массы изотопа <sup>1</sup>Н, произведенного Бэйнбриджем <sup>72</sup>, который получил результат, практически совпадающий с астоновским, вопрос об о. р. тяжелого изотопа водорода стал более ясным. Новейшие измерения привели к его полному решению. После того как Уошборн и Юрей <sup>225</sup> открыли, что вода старых электролитических ванн значительно богаче <sup>2</sup>Н, чем обычная вода, Льюис и Макдональд <sup>226</sup> разработали метод получения „тяжелой“ воды, состоящей практически на 100% из <sup>2</sup>Н<sub>2</sub>О. Эти авторы смогли из своих экспериментов с обогащением воды изотопом <sup>2</sup>Н установить, что о. р. этого изотопа в обычной воде составляет около 1:6500 (результат приблизительной оценки). Блэкней и Гульд <sup>62</sup> показали, кроме того, что о. р. изотопа <sup>2</sup>Н зависит от предистории применяемой воды, а для водорода, полученного из чистой дождевой воды путем процесса, в котором устранено обогащение легким изотопом, о. р. <sup>2</sup>Н:<sup>1</sup>Н составляет 1:5000 ± 10%.

Баллард и Уайт <sup>177</sup>, работая с тяжелой водой Льюиса, смогли обнаружить смещение, вызванное изотопией также и на первых шести линиях серии Лаймана ( $n''=1$ ).

Льюису и Спиддингу <sup>178</sup> удалось для сильно обогащенного тяжелым изотопом водорода разрешить также дублет <sup>2</sup>Нβ и доказать меньшую доплеровскую размытость этой линии по сравнению с той же линией легкого изотопа. Они показали далее, что изотоп водорода с массой 3, который также пытались отыскать Юрей и его сотрудники <sup>174</sup>, во всяком случае не может существовать в количестве, большем 1/1000, относительно количества <sup>2</sup>Н. Отсюда следует, что о. р. этого изотопа в обыкновенном водороде <sup>3</sup>Н:<sup>1</sup>Н < 1:6 · 10<sup>6</sup>. Однако, как упоминалось <sup>65a</sup>, существование <sup>3</sup>Н было недавно твердо установлено и для отношения <sup>3</sup>Н:<sup>1</sup>Н найдено значение 1:10<sup>9</sup>.

В самое последнее время Герц <sup>179</sup> получил при помощи своего особого метода чистый <sup>2</sup>Н, в котором нельзя обнаружить присутствие <sup>1</sup>Н ни оптически, ни методами масс-спектро스코пии. Это означает, что <sup>1</sup>Н присутствует в количестве заведомо меньшем, чем 1%.

#### b) Системы с многими электронами

Смещение линий, вызванное изотопией, было установлено для многих тяжелых элементов. Однако эти смещения, как правило, значительно больше, чем следовало бы ожидать на основе уравнения (46), в котором простейшим способом учитывается поправка на массу ядра. Несмотря на это, изменения интенсивности дают

возможность получать очень точные значения  $\sigma$ . Так например для изотопов Li Шюлер<sup>180</sup> находит из измерений интенсивностей компонент сверхтонкой структуры — линии  $\lambda = 5485 \text{ \AA}$ , принадлежащей к спектру  $\text{Li}^+$ , отношение  $\sigma$ . р.  ${}^7\text{Li}:{}^6\text{Li} = 10,5 \pm 10\% : 1$ , в то время как Орнштейн, Врисуик и Вольфсон<sup>180a</sup> указывают для этого же отношения величину  $8,1 \pm 0,4$ .

Для изотопов бора Орнштейн и его сотрудники получили при измерениях с линией  $\lambda = 2497,7 \text{ \AA}$  отношение  ${}^{11}\text{B}:{}^{10}\text{B} = 4,43 : 1$ . Смещение, вызванное изотопией в спектре Ne, наблюдалось и было измерено Ганзенем<sup>182</sup>, Томасом и Эвансом<sup>183</sup>, а также Нагаока и Мишима<sup>184</sup>. Орнштейн и Врисуик<sup>185</sup> нашли при измерениях линий  $\lambda = 5852 \text{ \AA}$  и  $\lambda = 6402 \text{ \AA}$  отношение  ${}^{20}\text{Ne}:{}^{22}\text{Ne} = 10 : 1$ .

Теория смещения, вызванного изотопией для атомов с несколькими электронами, была дана Юзом и Эккартом<sup>186</sup>. В этой теории, кроме элементарной боровской поправки на движение ядра, которая в равной мере касается всех термов атома и не зависит от того, находится ли атом в нормальном или ионизированном состоянии, учитывается еще вторая поправка на массу ядра, которая относится не ко всем состояниям атома. Она равна нулю, когда все электроны двигаются совершенно независимо друг от друга. Таким образом эта дополнительная поправка существенным образом зависит от того, в какой степени координировано вращение отдельных электронов вокруг ядра, т. е. насколько сильно в этом движении проявляются фазовые соотношения. Что фазовые соотношения действительно важны для поправки на массу, можно легко убедиться: если бы все электроны стали вращаться вокруг ядра в одном направлении, то для того, чтобы сбалансировать это движение, ядро должно было бы двигаться значительно сильнее, чем в том случае, когда движения отдельных электронов не связаны между собой, или в том случае, когда вращательные моменты, соответствующие движению отдельных электронов вокруг ядра, попарно скомпенсированы.

Юз и Эккарт<sup>186</sup> рассчитали этот эффект для двух- и трехэлектронных систем ( $\text{Li}^+$  и Li). Для линии  $\lambda = 5485 \text{ \AA}$ , принадлежащей к спектру  $\text{Li}^+$  ( $2^3P \rightarrow 1^3S$ ), получается по элементарной теории (уравнение 46) смещение компонент, соответствующих  ${}^6\text{Li}$  и  ${}^7\text{Li}$ , равное  $(\nu^i - \nu)_{\text{эле}} = -0,24 \text{ см}^{-1}$ . Однако измерения Шюлера<sup>187</sup> дают для смещения компонент величину  $(\nu^i - \nu)_{\text{набл}} = -1,41 \text{ см}^{-1}$ . Элементарная теория дает, следовательно, только одну пятую наблюдаемой величины. Поэтому главная часть эффекта изотопии должна быть отнесена за счет влияния „фазовых соотношений“, регулирующих движение электронов. То, что в данном случае элементарная поправка играет подчиненную роль, объясняется тем, что она почти одинаковым образом входит в начальный и конечный терм и поэтому на частоте линии сказывается очень слабо; напротив, поправка, связанная с „фазовыми соотношениями“, влияет только

на начальный терм  $2^8P$  и поэтому полностью проявляется на частоте линии. Теория Юза и Эккарта вместе с элементарной поправкой дает для данного случая величину  $(\nu^i - \nu)_{\text{выч}} = -1,06 \text{ см}^{-1}$ , прекрасно совпадающую с результатами наблюдения. Для Li смещения, вызванные изотопией, были наблюдаемы и измерены Юзом<sup>189</sup>, причем результаты измерений подтвердили теоретические вычисления. Бартлетт и Гиббонс<sup>190</sup> распространили теорию Юза и Эккарта на системы с многими электронами и нашли, что для Ne вычисленные величины смещений частично совпадают с величинами, измеренными Нагоака и Мишима<sup>184</sup>.

Диккинсон<sup>191</sup> также находит, что для  $^{206}\text{Pb}$  и  $^{208}\text{Pb}$  теоретически вычисленные смещения совпадают с измеренными Копферманном<sup>210</sup> и Шюлером и Джонсом<sup>201</sup>.

### с) Исследования сверхтонкой структуры

а) Общие соображения. Мы встречаемся здесь с вопросом, который и с экспериментальной и с теоретической стороны является чрезвычайно сложным. Тот факт, что расщепление линий, называемое „сверхтонкой структурой“, существует также у элементов, для которых твердо установлено отсутствие изотопов, показывает, что изотопия не является единственной причиной этого расщепления. По аналогии с грубой мультиплетной структурой, которая определяется законами взаимодействия орбитального момента и спина электрона (квантовые числа  $L$  и  $S$ ), для объяснения сверхтонкой структуры следует прежде всего учесть взаимодействие результирующего вращательного момента внешней электронной оболочки, определяемого квантовым числом  $J$  и вращательного момента (спина) атомного ядра, определяемого квантовым числом  $I$ . Результирующий момент вращения атомной системы  $F$ , образующийся сопряжением векторов  $I$  и  $J$ , может при  $I \geq J$  принимать  $(2J+1)$  различные значения и при  $J \geq I - (2I+1)$  значения. Соответственно этому термы расщепляются на  $(2J+1)$  или  $(2I+1)$  компонент. Расщепление термов (расстояние между компонентами) пропорционально магнитному моменту ядра  $\mu$ . Картину расщепления спектральной линии, т. е. ее сверхтонкую структуру, можно определить, зная закон расщепления термов и принимая во внимание правило отбора для переходов между различными состояниями. Кроме условия  $\Delta J = 0, \pm 1$ , здесь прибавляется еще совершенно аналогичное условие  $\Delta F = 0, \pm 1$ , причем переход  $F = 0 \rightarrow 0$  следует считать запрещенным. По числу термов и относительной интенсивности различных компонент сверхтонкой структуры можно вычислить  $I$  в то время, как измерение абсолютных значений интервалов этого магнитного расщепления дает магнитный момент ядра  $\mu$ . Определение обеих этих величин и представляет основную цель исследований сверхтонкой структуры. Если сверхтонкая структура отсутствует в спектре данного элемента, то это может объясняться либо малостью магнитного момента ядра, либо тем, что  $I = 0$ .

Нулевой ядерный спин может, следовательно, быть строго установлен только по выпадению линий в полосатых спектрах.

Наличие изотопов двояким образом усложняет сверхтонкую структуру. Во-первых, в том случае, когда смещение, вызванное изотопией, достаточно велико, компоненты, соответствующие отдельным изотопам, смещены друг относительно друга; во-вторых,  $I$  и вместе с ним число компонент сверхтонкой структуры может для различных изотопов принимать различные значения.

Анализ сверхтонкой структуры для большего числа элементов как будто бы указывает на то, что ядерный спин  $\mu$  для изотопов с четными массовыми числами равен 0 (или, может быть, единице), в то время как для изотопов с нечетными массовыми числами он равен  $1/2$  или нечетному кратному  $1/2$ . Поэтому линии четных изотопов, как правило, не расщепляются и наблюдается только описанное выше смещение, связанное с поправкой на массу ядра. Линии, соответствующие нечетным изотопам, распадаются на несколько компонент (число которых определяется величиной  $I$ ). Центры тяжести линий, соответствующих различным нечетным изотопам, смещены друг относительно друга, а также по отношению к линиям четных изотопов. При этом, однако, оказывается, что во многих случаях смещение, вызванное изотопией, на один-два порядка превышает величину поправки, даваемую уравнением (46). В некоторых случаях даже знак смещения оказывается противоположным знаку элементарной поправки. Из уравнения (46) следует, что более тяжелому изотопу должен соответствовать терм с большой частотой. Однако в ряде случаев эксперимент дает противоположный результат. Так например эксперименты Шюлера и Вестмейера<sup>204</sup> показывают, что у  $Zn^+$  линии тяжелых изотопов 68 и 66 смещены по отношению к линиям изотопа 64 в сторону меньших частот, причем величина смещения для равных линий изменяется от 0,08 до 0,10  $см^{-1}$ . По Шюлеру и Джонсу<sup>192</sup> знак смещения, вызванного изотопией, у всех термов  $Hg$ ,  $Hg^+$  и  $Tl^+$  одинаков, но противоположен знаку смещения у термов  $Tl$ ,  $Pb^+$  и  $Pb$ . Далее, хотя расстояние между центрами тяжести расщепленных термов двух нечетных изотопов равно расстоянию между термами четных изотопов, центры тяжести термов нечетных изотопов не лежат точно посередине интервала между термами четных изотопов. Это, повидимому, указывает на то, что теория поправки на массу ядра, даже после тех существенных улучшений, которые были сделаны в ней Юзом и Эккартом, все же не в состоянии дать полное объяснение всем фактам, найденным при исследовании эффекта изотопии в линейных спектрах. Следует думать, что кроме различия в массах ядер (и различия в спине) для объяснения этих явлений надо учесть еще другие причины. Бартлетт указал на следующую возможность: если допустить, что электрон, принадлежащий к периферии атома и принимающий участие в создании спектра, может при своем движении проникать в глубь ядра, то следует учитывать то влияние, которое указывает на его энергию взаимо-

действие с внутриядерным полем. Это взаимодействие будет различно для различных изотопов элемента. Силовое поле при  $r > r_0$  ( $r_0$  — радиус ядра) можно считать кулоновским, а при  $r < r_0$  — равным  $-\frac{Ze}{r_0}$ . Далее, можно считать, что изотопы имеют различные  $r_0$ , причем  $\frac{\Delta r_0}{r_0} \sim \frac{\Delta M}{M}$ . При этих предположениях можно, как это показал Барлетт, объяснить смещения, вызванные изотопией в спектрах Tl, Pb и Hg. Рака<sup>194</sup> развил и дополнил теорию Барлетта, приняв во внимание поправку, связанную с релятивистской природой электрона, и поправку на экранирование ядра внешними электронами, после чего вычислил смещения, связанные с изотопией, причем оказалось, что вычисленные значения более чем в сто раз превышают наблюдаемые. Однако Розенталь и Брейт<sup>195</sup> указали на то, что в расчете Рака неправильно (преувеличенно) определена вероятность для электрона пройти поблизости от ядра. Если же определить эту вероятность более точно, то оказывается, что по порядку величины результаты теории и эксперимента совпадают (см., однако, относящиеся сюда замечания Шюлера и Вестмейера<sup>196</sup>).

β) Новые открытия. Несмотря на то, что влияние изотопии на сверхтонкую структуру спектральных линий остается пока еще недостаточно выясненным как в экспериментальном, так и в теоретическом отношении, исследование сверхтонкой структуры уже сейчас дает ценные сведения относительно существования ряда изотопов и их о. р.

Шюлеру<sup>197</sup> удалось измерением интенсивности компонент линий показать, что о. р. расщепленных изотопов Hg лежит между 25 и 32%, что полностью совпадает с данными Астона (30%). Далее, Шюлер и Кейстон<sup>198</sup> измерили о. р. расщепляющихся (нечетных) изотопов Cd и нашли, что она равна 23%. Так как смещение, вызванное изотопией, у Cd отсутствует, то была измерена только суммарная о. р. расщепляющихся и нерасщепляющихся изотопов.

После того как Шюлер и Брюк<sup>199</sup> нашли признаки существования изотопии у Tl, Шюлер и Кейстон<sup>200</sup> показали (раньше чем были опубликованы относящиеся к тому же вопросу данные Астона), что появляющиеся при анализе сверхтонкой структуры лишние компоненты, не укладывающиеся в простую схему, могут быть легко объяснены, если предполагать что у Tl имеются два нечетных изотопа. Массовые числа этих изотопов можно определить зная атомный вес и пользуясь известным правилом Астона для изотопов элементов с нечетным порядковым номером. Это будут числа 203 и 205. Несмотря на то, что спин ядра одинаков для обоих изотопов, их все-таки можно обнаружить раздельно вследствие того, что: а) некоторые термы дают изотопическое смещение, б) в некоторых случаях интервал расщепления у 205 на 1—2% ниже, чем у 203, т. е.  $\mu$  имеет для обоих изотопов различное значение. Измерения интенсивности дают для о. р.  $^{203}\text{Tl}$ ;  $^{205}\text{Tl} =$

$\approx 1:2,3$ , что находится в полном согласии с интернациональным атомным весом 204,39. Анализ сверхтонкой структуры дал также возможность Шюлеру и Джонсу<sup>201</sup> установить существование изотопа свинца  $^{204}\text{Pb}$ , который сначала причислялся Астоном к сомнительным изотопам. Этот результат был получен Шюлером и Джонсом еще до того, как Астон окончательно подтвердил существование этого изотопа. Массовое число было определено по положению линии, соответствующей  $^{204}\text{Pb}$ , по отношению к линиям  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  и  $^{208}\text{Pb}$ . О. р. была найдена посредством измерения интенсивности линий и оказалась равной 1%.<sup>0</sup>

Изотоп свинца с массой 209, который по Астону должен существовать с такой о. р., которая позволяла бы обнаружить его существование спектроскопическими методами, не был найден Шюлером и Джонсом, несмотря на то, что при такой интенсивности он должен был бы быть замечен.

Авторы указывают также на то, что найденные Астоном изотопы  $^{203}\text{Pb}$  и  $^{205}\text{Pb}$ , о. р. которых, по данным Астона, очень мала, являются изобарами  $^{203}\text{Tl}$  и  $^{205}\text{Tl}$  и поэтому могут быть легко спутаны с последними, так как спектроскопически можно установить присутствие Tl даже в чистом (аккумуляторном) свинце.

$\gamma$ ) Измерения с известными изотопами. Кроме уже упомянутых исследований Li и Ne, изотопическое смещение было обнаружено при исследовании сверхтонкой структуры также у целого ряда элементов, изотопы которых известны. Толанский<sup>202</sup> объясняет влиянием изотопии расширение линий, наблюдающееся в спектре Cl. Шюлер и Джонс<sup>192</sup> считают, что несимметричное размытие резонансных линий  $^{39}\text{K}$  следует объяснить наложением линии  $^{41}\text{K}$  на фиолетовую сторону линии  $^{39}\text{K}$ . Ритчль обнаружил смещение, вызванное изотопией, в спектре Cu. Шюлер и Вестмейер<sup>204</sup> исследовали смещения в спектре Zn и подтвердили существование четных изотопов 64, 66 и 68 и нечетного изотопа 67. У In Пашену и Кэмпбеллу при исследовании сверхтонкой структуры не удалось обнаружить никаких следов второго изотопа. Это вполне согласуется с результатами Астона<sup>30</sup>. У Ba Кругер, Гиббс и Вильямс<sup>205</sup> нашли изотопическое смещение между центрами тяжести уровней, соответствующих четным 136, 138 и нечетным 135, 137 изотопам. Грэс, Уайт и Мор<sup>206</sup> считают, что три компонента сверхтонкой структуры в спектре W, лежащие на равных расстояниях друг от друга, соответствуют изотопам 182, 184, 186. Аномалии в ходе интенсивности заставляют предполагать существование четвертого, нечетного, изотопа 183, который должен иметь магнитное расщепление. У ртути Шюлер и Кейстон<sup>207</sup> нашли для ряда линий, что компоненты нерасщепляющихся четных изотопов 198, 200, 202 и 204 разделены вследствие изотопического смещения и при этом расположены в том же порядке, что и массовые числа. Центры тяжести линий магнитно-расщепляющихся нечетных изотопов 199 и 201 расположены между линиями четных изотопов таким образом, что последовательность массовых чисел сохраняется. Измере-

ния интенсивности, произведенные на ряде линий, полностью подтверждают найденные Астоном о. р. У свинца различие в спектре изотопов было впервые установлено и промерено Аронбергом и Мертоном<sup>209</sup>. Путем исследования сверхтонкой структуры Копферманн<sup>210</sup> твердо установил существование изотопов  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$  и при сравнении чистого уранового свинца (206) с чистым ториевым свинцом (208) нашел сильное смещение линий. Тот же самый результат получили Мак-Леннан, Мак-Лей и Крауфорд<sup>211</sup>. Розе и Гранат<sup>212</sup> нашли, что о. р. изотопов  $^{207}\text{Pb}$  и  $^{208}\text{Pb}$  в урановом свинце значительно больше, чем в обычном. Это наблюдение согласуется с данными Астона. Далее, оказывается, что смещения, вызванные изотопией для трех главных изотопов, значительно больше в спектре  $\text{Pb}^+$ , чем в спектре  $\text{Pb}$ . Муракава<sup>213</sup> утверждает, что анализ сверхтонкой структуры не только дает возможность обнаружить три главных изотопа свинца, но позволяет также подтвердить существование изотопов 204 и 210. Для о. р. изотопов свинца Муракава дает следующие значения (находящиеся в резком противоречии с данными Астона):  $^{204}\text{Pb} : ^{210}\text{Pb} = 8 : 1$  и  $^{206}\text{Pb} : ^{207}\text{Pb} : ^{208}\text{Pb} = 47,7 : 25,9 : 26,4$ .

Копферманн<sup>214</sup> и Джексон<sup>215</sup> установили, что в спектре  $\text{Rb}$  центры тяжести уровней, соответствующих обоим изотопам 85 и 87, совпадают между собой и поэтому смещение, вызываемое изотопией, не может быть измерено. Аналогичное положение имеет место и для  $\text{K}$ . Копферманн и Вит-Кнудсен<sup>216</sup> нашли, что компоненты четных изотопов  $\text{K}$  не разделяются и совпадают с центром тяжести нечетного изотопа 83. При этом, однако, не исключено маленькое смещение порядка  $0,01 \text{ см}^{-1}$ . У  $\text{X}$  согласно данным Копферманна также имеет место совпадение центров тяжести линий, соответствующих различным изотопам. Однако в этом случае оба нечетных изотопа —  $^{129}\text{X}$  и  $^{131}\text{X}$  — имеют различные магнитные и механические моменты ядер. Для  $\text{Ga}$  Кемпбелл<sup>218</sup> нашел, что центры тяжести компонент, соответствующих изотопам  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}$ , почти совпадают. Поэтому если изотопическое смещение и существует, то оно должно быть очень мало. Однако так как ядра обоих изотопов имеют различные магнитные и механические моменты, то эти изотопы могут быть обнаружены раздельно. То же самое имеет место, согласно Толанскому<sup>218а</sup>, для обоих изотопов  $\text{Sb}$ . Согласно Грэсу и Мору<sup>206</sup>, у  $\text{Mo}$  в противоположность гомологичному  $\text{W}$ , если и существует изотопическое смещение, то, во всяком случае, ничтожно малой величины. Наблюдаемое расщепление на две компоненты может быть объяснено также магнитным расщеплением нечетных изотопов. У  $\text{Sr}$  эти авторы не находят вообще никакой сверхтонкой структуры. Очень малое изотопическое смещение определенных термов было установлено Шюлером и Вестмейером для  $\text{Cd}$ .

В общем, как установили Шюлер и Джонс<sup>192</sup>, изотопическое смещение для легких и тяжелых элементов значительно больше, чем для элементов со средним атомным весом, у которых

оно во многих случаях вообще не поддается измерению. Знак (или направление) смещения несколько раз изменяется при переходе от одного элемента к следующему за ним. Величина смещения для различных элементов варьирует в очень широких пределах. Для изотопов одного и того же элемента, как показали Грэс и Мор<sup>206</sup>, одинаковым разностям масс соответствуют приблизительно одинаковые смещения.

#### IV. РЕЗУЛЬТАТЫ

##### 1. Обзор методов

а) Метод каналовых лучей. Для нахождения новых изотопов, для определения масс и измерения о. р. наиболее общее применение имеют рассмотренные в разделе II методы анализа каналовых лучей. Из них метод парабол дает не только спектр масс, но для каждой отдельной массы также и энергетический спектр, благодаря чему значительно облегчается истолкование найденных значений  $\frac{m}{e}$ . Этот метод можно считать аналогичным методу скрещенных призм в оптике, если рассматривать одну из переменных, характеризующих каналовой луч, а именно скорость, как нечто, соответствующее длине волны светового луча. По отношению к другой переменной  $\frac{m}{e}$  все масс-спектрографы действуют как призмы. Так как метод парабол не содержит в себе никаких возможностей для фокусировки, то его уточнение (увеличение точности в определении масс) возможно только путем сильного сужения пучка, т. е. только при значительном увеличении его интенсивности. В методах, рассмотренных в пп. 2 и 3, путем фокусировки достигается значительное увеличение интенсивности, а следовательно, точности. Астовский метод сводит в одну точку части парабол, ограниченные одними и теми же параллелями к оси  $y$  (фокусировка скоростей); благодаря диафрагмированию двумя узкими коллиматорными щелями лучи обладают ничтожной расходимостью. В этом методе возможность фокусировки направлений не используется. Демстер сводит в точку лучок лучей со сравнительно большой расходимостью по направлениям; благодаря тому, что все массы проходят одну и ту же разность потенциалов, все они обладают приблизительно одинаковой энергией. Следовательно, от парабол остаются только те точки, которые лежат на определенной параллели к оси  $y$ . Оптической аналогией прибора может служить линза, не корректированная на хроматизм, которая дает резкую картину только для монохроматических лучей. Методы, описанные в пп. 6а и 6б (двойная фокусировка направлений и скоростей), должны давать еще большую резкость линии, соответствующей отдельному значению  $\frac{m}{e}$ . Эти методы эквивалентны по этому применению ахроматических линз.



Для всех указанных методов характерно применение отрезков (или точек) парабол, соответствующих одним и тем же отрезкам (или точкам) на оси абсцисс, т. е. одним и тем же значениям энергии. Поэтому, кроме измерения масс, пользуясь этими методами, возможно также произвести измерение о. р. для изотопов путем сравнения интенсивности отдельных линий. При этом, однако, для легких изотопов необходимо принимать специальные меры предосторожности и вносить некоторые поправки.

Методы, описанные в пп. 4а и 4б, в противоположность только что упомянутым используют те точки парабол, которые лежат на одной и той же прямой, проходящей через начало координат, так как в этих методах производится выделение из первичного пучка частиц с определенной линейной скоростью. Метод 4а позволил Бэйнбриджу произвести наиболее точное определение массы изотопов. Так как в методе 4б (Смайз и Маттаух) легко можно производить электрометрическое измерение распределения энергии всех ионов (сумма проекций парабол на ось  $x$ ), то в известных случаях можно произвести определение о. р. изотопов. Кроме того, этот метод должен давать возможность очень точного сравнения масс изотопов, далеко отстоящих друг от друга, если только массовые числа относятся как квадраты целых чисел. Несколько в стороне от всех этих методов стоит описанный в п. 5 метод Лауренса и его сотрудников, который, однако, до сего времени не был применен для исследования изотопов.

б) Спектроскопия. Все методы анализа каналовых лучей имеют один общий недостаток, а именно, они не позволяют с уверенностью устанавливать существование редкого изотопа в том случае, когда принадлежащее ему значение  $\frac{m}{e}$  может совпасть с одним из значений  $\frac{m}{e}$ , соответствующих возможным загрязнениям или образованию гидридов. От этого недостатка свободны описанные в разделе III методы оптической спектроскопии. Поэтому они оказываются особенно ценными для отыскания слабых изотопов. Так как эффект изотопии у полосатых спектров в общем значительно сильнее, чем у линейных, то методы, описанные в п. 1, позволили обнаружить большое число новых изотопов для легких и средних элементов и подтвердить существование ряда изотопов, бывших ранее под сомнением. Обнаружение изотопии возможно также и для тяжелых элементов в том случае, когда известен полосатый спектр, соответствующий элементу при его соединении с подходящим партнером. Кроме того, этот метод при благоприятных обстоятельствах позволяет определить с большой точностью отношение масс двух изотопов одного и того же элемента. Измерение о. р. изотопов при этом методе не столь легко и возможно только при учете соответствующих поправок.

Рассмотренные в п. 2 методы анализа линейных спектров и метод исследования сверхтонкой структуры позволяют как раз для наиболее тяжелых элементов производить очень точное измерение

о. р. изотопов. Вследствие недостаточной выясненности эффекта изотопии для линейных спектров точное определение масс изотопов по этому методу еще невозможно.

с) Другие методы. В этом обзоре не были рассмотрены изотопы радиоактивных элементов и методы их обнаружения, а также методы расщепления атомов. Последние не только дают возможность обнаруживать нестабильные изотопы, но позволяют также точно измерять массы известных изотопов из энергетического баланса уравнения реакции при помощи соотношения эквивалентности Эйнштейна. Для этого, однако, с одной стороны, необходимо знание остальных членов уравнения реакции (для чего во многих случаях приходится пользоваться значениями масс изотопов, определенными другими способами) и, с другой стороны, необходимо иметь уверенность в том, что из энергетического баланса не выпадает энергия, приходящаяся на квант  $\gamma$ -лучей.

По этому методу была, например, определена Джоком  $^{220}$  масса  $^{17}\text{O}$  на основании данных об атомном расщеплении, полученных Киршем, Чадвиком, Констэблем и Поллардом  $^{221}$ . Точно так же новый изотоп  $^3\text{H}$  был сначала найден в опытах Олифанта, Гартека и Резерфорда  $^{221a}$  при расщеплении дейтронов дейтонами на основании реакции  $^2\text{H} + ^2\text{H} \rightarrow ^3\text{H} + ^1\text{H}$ . Для  $^3\text{H}$ , а также и для предполагаемого  $^3\text{He}$  ( $^2\text{H} + ^2\text{H} \rightarrow ^3\text{He} + ^1\text{n}$ ) существует уже весьма большое число определений масс.

Из методов разделения изотопов были упомянуты только те, которые дают 100-процентное разделение <sup>18, 19, 43, 66, 179, 225, 226</sup>.

Кроме того, не был отмечен так называемый „магнитно-оптический метод“ Аллисона  $^{223}$ , при помощи которого возможно не только обнаруживать в растворах элементы и соединения, если их концентрация составляет всего  $1:10^{11}$ , но также облегчать открытие редких изотопов. Аллисон утверждает, что при эффекте Фарадея существует весьма малое, но тем не менее доступное измерению запаздывание между моментом приложения магнитного поля к раствору, в котором находится исследуемое вещество, и результирующим вращением плоскости поляризации света. Это время запаздывания должно быть характерным для химических соединений и для изотопов катионов. Однако если даже согласиться с тем толкованием, которое придает Аллисон своим экспериментам (см. возражения Морья и Вебба  $^{223}$ ), то все-таки следует отметить, что этот метод не может дать значений массовых чисел и в состоянии дать только весьма приблизительные указания об относительной распространенности найденных изотопов. Хотя при помощи этого метода найдено некоторое число „новых“ изотопов, однако сопоставление их с определенными массовыми числами основано на специальных гипотезах.

## 2. Таблица изотопов

а) Изотопы и методы их обнаружения. Прилагаемая таблица изотопов содержит кроме порядкового номера  $Z$  каждого

элемента массовые числа  $m$  всех известных в настоящее время изотопов этого элемента, а также разности  $m - Z$ . Если считать, что ядро построено из протонов и электронов, то число основных элементов ядерной структуры будет равно  $m$  и  $m - Z$ ; если же считать ядро состоящим из нейтронов и протонов, то величинами, определяющими число основных элементов, будут соответственно  $Z$  и  $m - Z$ . Получаемые непосредственно из эксперимента  $m$  и  $Z$  определяют число основных элементов для случая, если ядро состоит из нейтронов и позитронов.

5-я колонка дает краткие сведения о методах, посредством которых был найден и исследован данный изотоп и притом в исторической последовательности, так что метод, при помощи которого было сделано открытие изотопа, приведен первым. При этом  $m$  обозначает исследования по методу масс-спектрографии,  $b$  — по полосатым спектрам,  $l$  — по линейным спектрам и С. Т. С. — по исследованию сверхтонкой структуры. Буквы, поставленные в скобки рядом с обозначением метода, указывают на автора, причем  $A_1$  относится к тем работам Астона, в которых он пользовался своим первым прибором,  $A_2$  — к работам Астона, сделанным на втором приборе, В — относится к Бэйнбриджу, D — к Демстеру, Th — к Дж. П. Томсону, Z — к Зеemannу и де-Гиру и Wl — к Блэкнею и сотрудникам. Если буква отсутствует, то это означает, что соответствующий изотоп наблюдался при помощи масс-спектрографа большим числом исследователей. Для целого ряда элементов, как например S, Cu, Ti, Cr, Sr и т. д., Астону удалось при работе с вторым прибором найти новые изотопы (в некоторых случаях имеющие довольно большую о. р.), которые он не мог обнаружить на своем первом приборе. Поэтому, для элементов, изотопы которых были исследованы Астоном только на первом приборе и более никем не изучались (как например Fe и Ni), следует ожидать открытия новых изотопов, отсутствующих в таблице. Для тех элементов (K, Cl), у которых исследование С. Т. С. может доказать только существование смещения, но не позволяет определить массовые числа, значок С. Т. С. относится к обоим изотопам сразу.

б) Несуществующие или сомнительные изотопы. Многие изотопы, которые особенно усиленно отыскивались, с очень большой достоверностью можно считать несуществующими.

Так, о. р. для  ${}^3\text{He}$  или  ${}^5\text{He}$ :  ${}^4\text{He} < 1,4 \cdot 10^4$ <sup>59b,61,63,64</sup>; для  ${}^{23}\text{Ne}$ :  ${}^{20}\text{Ne} < 1 \cdot 10^4$ <sup>57, 75</sup> (позднее Кальман и Лазарев<sup>56</sup> сообщили о том, что интенсивность  ${}^{23}\text{Ne}$  по отношению к  ${}^{20}\text{Ne}$  составляет  $1 : 2 \cdot 10^3$ ); для  ${}^{21}\text{Na}$  или  ${}^{25}\text{Na}$ :  ${}^{23}\text{Na} < 1 : 3 \cdot 10^3$ , а  ${}^{22}\text{Na}$ :  ${}^{23}\text{Na} < 1 : 8 \cdot 10^2$ <sup>53</sup>; для  ${}^{39}\text{Cl}$ :  ${}^{35}\text{Cl} < 1 : 1,6 \cdot 10^3$ <sup>129</sup>; для  ${}^{39}\text{Cl}$ :  $\text{Cl} < 1 : 4,2 \cdot 10^3$ <sup>148</sup> (в противоположность этим данным, Кальман и Лазарев находят, что  ${}^{39}\text{Cl}$  существует с о. р.  ${}^{39}\text{Cl} : {}^{35}\text{Cl} = 1 : 6 \cdot 10^3$ ); для  ${}^{40}\text{Cl}$ :  ${}^{37}\text{Cl} : 1 : 10^4$ <sup>56</sup>; для  ${}^{43}\text{K}$ :  ${}^{43}\text{K} < 1 : 1,5 \cdot 10^3$ <sup>53</sup>; для  ${}^{42}\text{K}$ :  ${}^{39}\text{K} < 1 : 6 \cdot 10^2$ ; для  ${}^{40}\text{K}$ :  ${}^{39}\text{K} < 1 : 3 \cdot 10^2$ <sup>53</sup>; далее, о. р. для  ${}^{132}\text{Cs}$ ,  ${}^{131}\text{Cs}$ ,  ${}^{130}\text{Cs}$  и  ${}^{129}\text{Cs}$  должны быть меньше, чем  $1/10$  той о. р., которую они должны были бы иметь для того, чтобы дать интернациональный атомный вес Cs,

Символ	Порядковый номер $Z$	Массовое число $m$	$m - Z$	Методы обнаружения
H	1	1	0	$m, l, b$
		2	1	$l, m, b$
		3	2	$m$ (Bl)
He	2	4	2	$m$
Li	3	6	3	$m, b, l, C, T, C.$
		7	4	$m, b, l, C, T, C.$
Be	4	(8)	(4)	$(b)$
		9	5	$m, (Th, A_1, B)$
B	5	10	5	$m (A_1, A_2, B) b, l$
		11	6	$m (A_1, A_2, B) b, l$
C	6	12	6	$m, b$
		13	7	$b, m$ (T)
N	7	14	7	$m, b$
		15	8	$b, m$ (T)
O	8	16	8	$m, b$
		17	9	$b, m (A_2)$
		18	10	$b, m$
F	9	19	10	$m (A_1, A_2)$
Ne	10	20	10	$m, C, T, C.,$
		21	11	$m$
		22	12	$m, C, T, C., l$
Na	11	23	12	$m$
Mg	12	24	12	$m (D, A_1), b$
		25	13	$m (D), b$
		26	14	$m (D), b$
Al	13	27	14	$m (A_1)$
Si	14	28	14	$m (A_1, A_2), b$
		29	15	$m (A_1), b$
		30	16	$b, m (A_1)$
P	15	31	16	$m (A_1, A_2)$
S	16	32	16	$m (A_1, A_2)$
		33	17	$m (A_2)$
		34	18	$m (A_2)$
Cl	17	35	18	$m, b$ } $C, T, C.$
		37	20	$m, b$ }
Ar	18	36	18	$m$
		38	20	$m (Z)$
		40	22	$m$
K	19	39	20	$m, b$ } $C, T, C.$
		41	22	$m, b$ }
Ca	20	40	20	$m (D, A_1, A_2)$
		42	22	$m (A_1)$
		43	23	$m (A_2)$
		44	24	$m (D, A_1, A_2)$
Sc	21	45	24	$m (A_1, A_2)$
Ti	22	46	24	$m (A_2)$
		47	25	$m (A_2)$
		48	26	$m (A_1, A_2)$
		49	27	$m (A_2)$

ИЗОТОПОВ

О. р. в %	Относительный дефект массы $\pi \cdot 10^4$	Изотопический вес $M = m (1 + \pi)$
99,98	[ + 77,75 $\pm$ 0,35]	1,007775 $\pm$ 0,000035
0,02	[ + 68,15 $\pm$ 0,4]	2,01363 $\pm$ 0,00008
$10^{-7}$		
100	+ 5,4 $\pm$ 0,5	4,00216 $\pm$ 0,0002
8,3	[ + 24,2 $\pm$ 0,5]	6,0145 $\pm$ 0,0003
91,7	[ + 20,9 $\pm$ 0,9]	7,0146 $\pm$ 0,0006
(0,05)		
99,9	[ + 17,2 $\pm$ 0,7	9,0155 $\pm$ 0,0006
20	+ 13,5 $\pm$ 0,5	[10,0135 $\pm$ 0,0005]
80	+ 10,0 $\pm$ 0,5	[11,0110 $\pm$ 0,00055]
98,92	+ 3,0 $\pm$ 0,3	[12,0036 $\pm$ 0,00036]
1,08	[ + 3,0 $\pm$ 1,1]	[13,0039 $\pm$ 0,0014]
99,62	+ 5,7 $\pm$ 1	[14,008 $\pm$ 0,0014]
0,38	[ + 1,8 $\pm$ ?]	[15,0027 $\pm$ ?]
99,76		16
0,04		
0,20	[ + 3,6 $\pm$ 0,1]	[18,0065 $\pm$ 0,00018]
100	0,0 $\pm$ 0,3	[19,0000 $\pm$ 0,0006]
90,00	[ - 1,65 $\pm$ 0,45]	19,9967 $\pm$ 0,0009
0,27		
9,73	[ - 2,4 $\pm$ 0,4]	21,9947 $\pm$ 0,0009
100		
77,4		
11,5		
11,1		
100		
89,6	- 6,5 $\pm$ 1	[27,9818 $\pm$ 0,0028]
6,2		
4,2		
100		
96	- 5,6 $\pm$ 0,5	[30,9826 $\pm$ 0,0016]
1		
3		
76	[ - 5,8 $\pm$ 0,3]	34,9796 $\pm$ 0,0012
24	[ - 6,0 $\pm$ 0,5]	36,9777 $\pm$ 0,0019
0,33	- 6,6 $\pm$ 0,5	[35,9762 $\pm$ 0,0018]
0,05		
99,62	- 7,3 $\pm$ 0,3	[39,9708 $\pm$ 0,0012]
94,7		
5,3		
97		
0,8		
0,2		
2,3		
> 97		
редкий		
очень распростран.		
редкий		

Символ	Порядковый номер $Z$	Массовое число $m$	$m - Z$	Методы обнаружения
V	23	50	28	$m (A_2)$
		51	28	$m (A_1)$
Cr	24	50	26	$m (A_2)$
		52	28	$m (A_1, A_2)$
		53	29	$m (A_2)$
Mn	25	54	30	$m (A_2)$
		55	30	$m (A_1)$
Fe	26	54	28	$m (A_1)$
		56	30	$m (A_1)$
Co	27	59	32	$m (A_1)$
Ni	28	58	30	$m (A_1, A_2)$
		60	32	$m (A_1)$
Cu	29	63	34	$m (A_1), b, C. T. C.$
		65	36	$m (A_1), b, C. T. C.$
Zn	30	64	34	$m (D, A_1, A_2, B), b, C. T. C.$
		66	36	$m (D, A_1, A_2, B), b, C. T. C.$
		67	37	$m (D, A_1, A_2, B) C. T. C.$
		68	38	$m (D, A_1, A_2, B) C. T. C.$
		70	40	$m (D, A_1, A_2, B)$
Ga	31	69	38	$m (A_1), C. T. C., b$
		71	40	$m (A_1), C. T. C., b$
Ge	32	70	38	$m (A_1, A_2, B), b$
		72	40	$m (A_1, A_2, B), b$
		73	41	$m (A_2, B)$
		74	42	$m (A_1, A_2, B), b$
		76	44	$m (A_2, B), b$
As	33	75	42	$m (A_1, A_2)$
		74	40	$m (A_1, A_2, B)$
Se	34	76	42	$m (A_1, A_2, B)$
		77	43	$m (A_1, A_2, B)$
		78	44	$m (A_2, A_2, B)$
		80	46	$m (A_1, A_2, B)$
		82	48	$m (A_1, A_2, B)$
		79	44	$m (A_1, A_2), b$
		81	46	$m (A_1, A_2), b$
Kr	36	78	42	$m (A_1, A_2, B)$
		80	44	$m (A_1, A_2, B)$
		82	46	$m (A_1, A_2, B)$
		83	47	$m (A_1, A_2, B)$
		84	48	$m (A_1, A_2, B)$
Rb	37	86	50	$m (A_1, A_2, B)$
		85	48	$m (A, A_2)$
Sr	38	87	50	$m (A_1, A_2)$
		86	48	$m (A_1, A_2), b$
		87	49	$m (A_2)$
Y	39	88	50	$m (A_1, A_2), b$
		89	50	$m (A_1)$
Zr	40	90	50	$m (A_1, A_2)$
		91	51	$m (A_2)$

О. р. в %	Относительный дефект массы $\pi \cdot 10^4$	Изотопический вес $M = m (1 + \pi)$
редкий		
100		
4,9		
81,6	— 10,0 ± 3	[51,948000 ± 0,016]
10,4		
3,1		
100		
95		
5		
100		
95	— 10,0 ± 2	[57,942 ± 0,012]
5		
68		
32		
50,4	— 9,9 ± 3	[63,937 ± 0,017]
27,2		
4,2		
17,8		
0,4		
60		
40		
21,2		
27,3		
7,9		
37,1		
6,5		
100	— 8,8 ± 0,5	[74,934 ± 0,004]
0,9		
9,5		
8,3		
24,0	— 8 ± 2	[77,938 ± 0,016]
48,0	— 7,3 ± 1	[79,942 ± 0,008]
9,3		
50	— 9,0 ± 0,5	[78,929 ± 0,004]
50	— 8,6 ± 0,5	[80,930 ± 0,004]
0,42	— 9,4 ± 1	[77,927 ± 0,008]
2,45	— 9,1 ± 1	[79,927 ± 0,008]
11,79	— 8,8 ± 0,5	[81,928 ± 0,004]
11,79	— 8,7 ± 0,5	[82,928 ± 0,004]
56,85	— 8,5 ± 0,5	[83,929 ± 0,004]
16,70	— 8,2 ± 0,5	[85,929 ± 0,004]
75		
25		
10,0		
6,6		
83,4		
100		
59		
дов. распространен.		

Символ	Порядковый номер $Z$	Массовое число $m$	$m - Z$	Методы обнаружения		
Nb Mo	41	92	52	$m (A_1, A_2)$		
		94	54	$m (A_1, A_2)$		
		96	56	$m (A_1, A_2)$		
		93	52	$m (A_2)$		
		94	52	$m (A_2)$		
	42	92	50	$m (A_2)$		
		94	52	$m (A_2)$		
		95	53	$m (A_2)$		
		96	54	$m (A_2)$		
		97	55	$m (A_2)$		
Ru	44	98	56	$m (A_2)$		
		100	58	$m (A_2)$		
		96	52	$m (A_2)$		
		(98)	(54)	$m (A_2)$		
		99	55	$m (A_2)$		
		100	56	$m (A_2)$		
		101	57	$m (A_2)$		
		102	58	$m (A_2)$		
		104	60	$m (A_2)$		
		Rh	45	103	58	$m (A_2)$
Ag	47	107	60	$m (A_1), b$		
		109	62	$m (A_1), b$		
Cd	48	(108)	(60)	$b$		
		110	62	$m (A_1, B), b$		
		111	63	$m (A_1, B)$		
		112	64	$m (A_1, B), b$		
		113	65	$m (A_1, B)$		
		114	66	$m (A_1, B), b$		
		116	68	$m (A_1, B), b$		
		(118)	(70)	$b$		
		In Sn	49 50	115	66	$m (A_1)$
				112	62	$m (A_2)$
Sb Te	51 52	114	64	$m (A_2)$		
		115	65	$m (A_2)$		
		116	66	$m (A_1, A_2)$		
		117	67	$m (A_1, A_2)$		
		118	68	$m (A_1, A_2)$		
		119	69	$m (A_1, A_2)$		
		120	70	$m (A_1, A_2)$		
		121	71	$m (A_2)$		
		122	72	$m (A_1, A_2)$		
		124	74	$m (A_1, A_2)$		
		121	70	$m (A_1, A_2), b, C. T. C.$		
		123	72	$m (A_1, A_2), b, C. T. C.$		
		122	70	$m (B)$		
		123	71	$m (B)$		
		124	72	$m (B)$		
125	73	$m (A_2, B)$				
126	74	$m (A_1, A_2, B)$				
(127)	(75)	$m (B)$				



Продолжение

О. р. в %	Относительный дефект массы $\pi \cdot 10^4$	Изотопический вес $M = m (1 + \pi)$
12		
24		
5		
(100)	$- 8 \pm 5$	$[92,926000 \pm 0,047]$
14,2		
10,0		
15,5		
17,8		
9,6		
23,0	$- 5,5 \pm 5$	$[97,946000 \pm 0,049]$
9,8	$- 5,5 \pm 5$	$[99,945000 \pm 0,050]$
5		
?		
12		
14		
22		
30		
17		
100		
51		
49		
?		
14		
12		
24		
10		
35		
5		
?		
(100)		
1,07		
0,74		
0,44		
14,19		
9,81		
21,48		
11,02		
27,04	$- 7,3 \pm 1$	$[119,912 \pm 0,012]$
2,96		
5,03		
6,19		
56		
44		
2,9		
1,6		
4,5		
6		
19,0	$- 5 \pm 2$	$[125,937 \pm 0,025]$
?		

Символ	Поряд- ковый номер $Z$	Массовое число $m$	$m - Z$	Методы обнаружения
		128	76	$m$ ( $A_1, A_2, B$ )
J	53	130	78	$m$ ( $A_1, A_2, B$ )
X	54	127	74	$m$ ( $A_1, A_2$ )
		124	70	$m$ ( $A_1, A_2$ )
		126	72	$m$ ( $A_1, A_2$ )
		128	74	$m$ ( $A_1, A_2$ )
		129	75	$m$ ( $A_1, A_2$ ), C. T. C.
		130	76	$m$ ( $A_1, A_2$ )
		131	77	$m$ ( $A_1, A_2$ ), C. T. C.
		132	78	$m$ ( $A_1, A_2$ )
		134	80	$m$ ( $A_1, A_2$ )
Cs	55	136	82	$m$ ( $A_1, A_2$ )
Ba	56	133	78	$m$ ( $A_1, A_2, B$ )
		135	79	$m$ ( $A_2$ )
		136	80	$m$ ( $A_2$ ), $b$
		137	81	$m$ ( $A_2$ )
		138	82	$m$ ( $A_1, A_2$ ), $b$
La	57	139	82	$m$ ( $A_1$ )
Ce	58	140	82	$m$ ( $A_1$ )
		142	84	$m$ ( $A_1$ )
Pr	59	141	82	$m$ ( $A_1$ )
Nd	60	142	82	$m$ ( $A_1, A_2$ )
		143	83	$m$ ( $A_2$ )
		144	84	$m$ ( $A_1, A_2$ )
		145	85	$m$ ( $A_2$ )
		146	86	$m$ ( $A_1, A_2$ )
Sm	62	144	82	$m$ ( $A_2$ )
		147	85	$m$ ( $A_2$ )
		148	86	$m$ ( $A_2$ )
		149	87	$m$ ( $A_2$ )
		150	88	$m$ ( $A_2$ )
		152	90	$m$ ( $A_2$ )
Eu	63	154	92	$m$ ( $A_2$ )
		151	88	$m$ ( $A_2$ )
Gd	64	153	90	$m$ ( $A_2$ )
		155	91	$m$ ( $A_2$ )
		156	92	$m$ ( $A_2$ )
		157	93	$m$ ( $A_2$ )
		158	94	$m$ ( $A_2$ )
		160	96	$m$ ( $A_2$ )
Tb	65	159	94	$m$ ( $A_2$ )
Dy	66	161	95	$m$ ( $A_2$ )
		162	96	$m$ ( $A_2$ )
		163	97	$m$ ( $A_2$ )
		164	98	$m$ ( $A_2$ )
Ho	67	165	98	$m$ ( $A_2$ )
Er	68	166	98	$m$ ( $A_2$ )
		167	99	$m$ ( $A_2$ )
		168	100	$m$ ( $A_2$ )

Продолжение

О. р. в %	Относительный дефект массы $\pi \cdot 10^4$	Изотопический вес $M = m (1 + \pi)$
32,8	— 5 ± 2	[127,936000 ± 0,026]
33,1		
100	— 5,3 ± 1	[126,933 ± 0,013]
0,08		
0,08		
2,30		
27,13		
4,18		
20,67		
26,45		
10,31	— 5,3 ± 1	[133,929 ± 0,013]
8,79		
100	— 5 ± 2	[132,934 ± 0,027]
5,9		
8,9		
11,1		
74,1	— 6,1 ± 2	[137,916 ± 0,028]
100		
90		
10		
100		
34		
? редкий		
33		
?		
33		
редкий		
•		
•		
•		
•		
оч. распространен.		
•		
50		
50		
(100)		
(100)		
оч. распространен.		

Символ	Поряд- ковый номер $Z$	Массовое число $m$	$m - Z$	Методы обнаружения		
Tu	69	170	102	$m (A_2)$		
		169	100	$m (A_2)$		
Yb	70	171	101	$m (A_2)$		
		172	102	$m (A_2)$		
		173	103	$m (A_2)$		
		174	104	$m (A_2)$		
		176	106	$m (A_2)$		
		Cp	71	175	104	$m (A_2)$
				176	104	$m (A_2)$
		Hf	72	177	105	$m (A_2)$
178	106			$m (A_2)$		
179	107			$m (A_2)$		
180	108			$m (A_2)$		
Ta	73			181	108	$m (A_2)$
				182	108	$m (A_2)$ , C. T. C.
W	74			183	109	$m (A_2)$ , C. T. C.
				184	110	$m (A_2)$ , C. T. C.
		186	112	$m (A_2)$ , C. T. C.		
		185	110	$m (A_2)$		
Re	75	187	112	$m (A_2)$		
Os	76	186	110	$m (A_2)$		
		187	111	$m (A_2)$		
		188	112	$m (A_2)$		
		189	113	$m (A_2)$		
		190	114	$m (A_2)$		
		Hg	80	192	116	$m (A_2)$
				196	116	$m (A_2)$
				197	117	$m (A_2)$
198	118			$m (A_1, A_2, B)$ , $b$ , C. T. C.		
199	119			$m (A_1, A_2, B)$ , C. T. C.		
200	120			$m (A_1, A_2, B)$ , $b$ , C. T. C.		
201	121			$m (A_2, B)$ , C. T. C.		
202	122			$m (A_1, A_2, B)$ , $b$ , C. T. C.		
Tl	81	203	122	$m (A_2)$		
		205	124	C. T. C., $m (A_2)$		
		203	121	$m (A_2)$		
Pb	82	204	122	C. T. C., $m (A_2)$		
		205	123	$m (A_2)$		
		206	124	$m (A_2)$ , $b$ , C. T. C.		
		207	125	$m (A_2)$ , $b$ , C. T. C.		
		208	126	$m (A_2)$ , $b$ , C. T. C.		
		209	127	$m (A_2)$		
		210	126	$m (A_2)$ , C. T. C.		
		209	126	$m (A_1)$		
Bi	83	209	126	$m (A_2)$		
Th	90	232	142	$m (A_2)$		
U	92	238	146	$m (A_2)$		

Продолжение

О. р. в %	Относительный дефект массы $\pi \cdot 10^4$	Изотопический вес $M = m (1 + \pi)$
<p>редкий (100)</p> <p>оч. распространен. 100 редкий оч. распространен. менее распр. оч. распространен. менее распр.</p> <p>&gt; 98</p> <p>22,6</p> <p>17,3</p> <p>30,2</p> <p>29,9</p> <p>38,2</p> <p>61,8</p> <p>1,0</p> <p>0,6</p> <p>13,4</p> <p>17,4</p> <p>25,1</p> <p>42,5</p> <p>0,10</p> <p>0,01</p> <p>9,89</p> <p>16,45</p> <p>23,77</p> <p>13,67</p> <p>29,27</p> <p>0,006</p> <p>6,85</p> <p>29,4</p> <p>70,6</p> <p>0,04</p> <p>1,50</p> <p>0,03</p> <p>27,75</p> <p>20,20</p> <p>49,55</p> <p>0,85</p> <p>0,08</p> <p>100</p> <p>&gt; 97</p> <p>&gt;&gt; 97</p>	<p>— 4 ± 3</p> <p>0 ± 5</p> <p>— 1 ± 2</p> <p>— 1 ± 2</p> <p>— 1 ± 2</p> <p>— 1 ± 2</p> <p>— 0,8 ± 2</p> <p>— 1,8 ± 2</p> <p>— 1,8 ± 2</p>	<p>[180,928000 ± 0,054]</p> <p>[184,00 ± 0,09]</p> <p>[186,981 ± 0,037]</p> <p>[189,981 ± 0,038]</p> <p>[191,981 ± 0,038]</p> <p>[200,016 ± 0,020]</p> <p>[203,037 ± 0,041]</p> <p>[205,037 ± 0,041]</p>

Новейшее определение химического атомного веса Cs, которое было произведено Бакстером и Томасом <sup>223a</sup>, дает значение 132,91, которое находится в согласии с тем фактом, что Cs является простым элементом. О. р. экацезия по отношению к Cs в пуллуците меньше, чем  $1:3,5 \cdot 10^7$ , в лепидольфите меньше, чем  $1:7,3 \cdot 10^6$ ; однако, согласно предварительному сообщению Барнеса и Гиббса <sup>58</sup>, в специальной пробе был найден ион с массой 220 и относительным содержанием  $1:10^4$  (по отношению к Cs). Элементы Sc, Nb, In, Tb, Ta и U (судя по их атомному весу) должны иметь вторые изотопы. Однако Астон находит, что о. р. этих изотопов менее 2—3%. Индий оказывается простым элементом также и на основании данных исследования сверхтонкой структуры <sup>204a</sup>.

Изотопы, существование которых еще не вполне доказано и относительно которых имеются противоречивые мнения различных исследователей, как например <sup>98</sup>Ru, <sup>108</sup>Cd, <sup>118</sup>Cd, <sup>128</sup>Te или <sup>8</sup>Be, заключены в таблице в круглые скобки. В связи с ними следует упомянуть массовые числа 65 и 69 для Zn и 71, 75 и 77 для Ge, которые были сначала найдены Астоном <sup>35,36</sup> и отнесены им к изотопам соответствующих элементов (Zn и Ge); впоследствии Бэйнбридж <sup>68,75</sup> показал, что они связаны с образованием гидридов. Для Pb Астон смог измерить, в какой степени интенсивность линий, соответствующих различным изотомам свинца, искажается присутствием гидридов. Проба чистого ториевого свинца дала линии 206, 207, 208, 209 с относительной интенсивностью 4,9, 1,5, 100 и 2,3. Так как <sup>209</sup>Pb в обычном свинце содержится только в очень малом количестве, то линия 209 не могла возникнуть вследствие загрязнения обыкновенным свинцом. Далее, так как чистый ториевый свинец едва ли содержит элемент с массовым числом 209, то оказывается, что изотопы свинца образуют моногидриды, причем относительное содержание гидридов составляет около 2,3% к общему содержанию данного изотопа. При вычислении о. р. изотопов обычного свинца это обстоятельство следует принимать во внимание. Однако остается еще остаток в 0,85%, который приписывается Астоном действительному изотопу свинца. Однако, как указывают Шюлер и Джонс <sup>201a</sup>, при такой о. р. присутствие этого изотопа должно было бы сказаться на сверхтонкой структуре, что не имеет места в действительности. Эти авторы обращают также внимание на то, что <sup>203</sup>Pb и <sup>205</sup>Pb являются изобарами обоих изотопов Tl и указывают на возможность присутствия Tl в чистом свинце, так как спектроскопически его присутствие действительно обнаруживается. Таким образом существование изотопов свинца 203, 205 и 209 требует подтверждения. Аналогично обстоит дело для его еще более слабых линий ртути 197 и 203, из которых первая, вероятно, является изобаром главного изотопа Au (изотопы золота до сих пор не изучались).

Недавно Кендэлл, Смайз и Тэт <sup>224</sup> высказали предположение о том, что несколько более высокий атомный вес Ca, полученного из очень старых в геологическом отношении сортов полевого шпата,

содержащего приблизительно 0,30% СаО и 90% К<sub>2</sub>О, объясняется существованием нового изотопа <sup>41</sup>Са, образовавшегося из <sup>41</sup>К путем β-распада. Однако Астон утверждает, что в материале, очищенном от К, отсутствуют всякие следы <sup>41</sup>Са, несмотря на то, что присутствие этого изотопа в количестве 0,1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> еще могло бы быть замечено.

с) Относительные распространенности. 6-й столбец таблицы содержит о. р. изотопов элементов периодической системы. Эти числа, однако, не являются особенно точными, хотя они и приведены с двумя-тремя десятичными знаками. Числа, напечатанные косым шрифтом, не измерены, а оценены Астоном по почернению или вычислены по атомному весу. Число 100 без скобок означает, что данный элемент должен быть простым, если также судить по его химическому атомному весу.

Для легких элементов, у которых массы изотопов в процентном отношении сравнительно сильно отличаются друг от друга, результаты измерений о. р., произведенные разными исследователями, очень сильно расходятся между собой. Однако нельзя с уверенностью утверждать, что это расхождение можно объяснить ошибками измерений; скорее следует думать, что о. р. изотопов для различных проб действительно колеблется в довольно широких пределах благодаря частичному искусственному или естественному разделению изотопов. Так например вначале считали, что о. р. изотопов водорода <sup>2</sup>Н и <sup>1</sup>Н лежит между 1:4·10<sup>3</sup> и 1:8·10<sup>5</sup> <sup>174,61,130,176</sup>, однако Блэкней и Гульд <sup>62</sup> показали, что у продажного электролитического водорода заметно разделение изотопов, которое было открыто впервые Юреем и Уошборном и использовано в качестве метода получения тяжелого водорода Льюисом и Макдональдом. Число, приведенное в таблице, принадлежит Блэкнею и Гульду <sup>62</sup> (1:5000 ± 10<sup>0</sup>%). Это значение совпадает с тем, которое было вычислено Бэрджем и Менцелем <sup>227</sup>, по интернациональному атомному весу Н и массе изотопа <sup>1</sup>Н, определенной Астоном. Ту же величину о. р. (1:6500) дают Льюис и Макдональд на основании исследования обогащения <sup>2</sup>Н. Сначала принимались отношения <sup>3</sup>Н:<sup>1</sup>Н < 1:6·10<sup>6</sup> <sup>178</sup> или <sup>3</sup>Н:<sup>1</sup>Н < 1:5·10<sup>8</sup> <sup>62</sup>. Впоследствии Блэкней и др. <sup>65a</sup> выяснили, что это отношение равно 1:10<sup>9</sup>.

Приведенное в таблице значение о. р. для Li (<sup>6</sup>Li:<sup>7</sup>Li = 1:11,28 ± ± 0,07) измерено Бэйнбриджем <sup>53</sup> и пересчитано Астоном (1:12,187). Значения, полученные другими авторами, лежат в пределах от 1:2 до 1:37 <sup>46,48,49,137,136,37,180,180a,55</sup>. Для В Астоном получено отношение <sup>10</sup>В:<sup>11</sup>В = 1:3,85. После внесения поправки на большую скорость и большую глубину проникновения легкого изотопа отношение оказывается равным 1:4,04. Значения для о. р., полученные другими авторами, лежат в пределах от 1:3,63 ± 0,02<sup>103</sup> до 1:4,85 ± 0,15<sup>141</sup>. Для С приведено значение, полученное Воном, Вильямсом и Тэтом <sup>596</sup> — <sup>13</sup>С:<sup>12</sup>С = 1:91,6 ± ± 2,2, которое находится в согласии с числом, полученным в последних исследованиях полосатых спектров (<sup>13</sup>С:<sup>12</sup>С = 1:106<sup>117</sup>) и

с атомным весом С, который по новейшим определениям Вудхэда и Уитлоу-Грея <sup>228</sup> равен 12,011. Старое значение, полученное из спектроскопических данных и равное 1:400, не может претендовать на такую бы то ни было точность. Значение для N также взято из данных Вона, Вильямса и Тэта <sup>596</sup>. По этим данным  $^{15}\text{N}:^{14}\text{N} = 1:265 \pm 8$ . Наиболее надежное спектроскопическое определение дает  $1:346^{120}$ . Старое значение  $1:700 \pm 140^{118}$  было слишком мало, ибо при его определении базировались на значениях  $^{18}\text{O}:^{16}\text{O}$ , полученном Мекке и Чайльдсом и равном 1:409. Для O в таблице приведено новое значение, полученное Смайзом <sup>83a</sup>, который нашел, что  $^{16}\text{O}:^{18}\text{O} = 503 \pm 10$ . При сопоставлении со значением  $^{18}\text{O}:^{17}\text{O} = 1:0,2$ , полученным Мекке и Чайльдсом, мы имеем  $^{17}\text{O}:^{18}\text{O}:^{16}\text{O} = 0,2:1:630 \pm 20$ . Последнее соотношение хорошо подтверждается масс-спектрографическими исследованиями, дающими для  $^{18}\text{O}:^{16}\text{O}$  значения  $1:600^{80}$ ,  $1:640 \pm 8^{56}$  и для  $^{17}\text{O}:^{18}\text{O}:^{16}\text{O}$  значение  $1/4,2:1:536^{39}$ .

Для изотопов Ne были использованы новейшие измерения Вона, Вильямса и Тэта <sup>596</sup>, дающие  $^{20}\text{Ne}:^{21}\text{Ne} = 337 \pm 20$  и  $^{20}\text{Ne}:^{22}\text{Ne} = 9,25 \pm 0,08$ . Другие авторы получили следующие значения:  $^{20}\text{Ne}:^{21}\text{Ne}:^{22}\text{Ne} = 100:0,28:8,2^{59}$  (измерения на однозарядных ионах) и  $100:0,30:92^{59}$  (измерения на двухзарядных ионах, когда образование гидридов исключено);  $88:2:10^{50}$ ;  $93,7:1:9,75^{56}$ ;  $^{22}\text{Ne}:^{20}\text{Ne} = 10:1^{185}$ . Для изотопов Mg и K пока известны только числа Демстера <sup>46,47</sup>, которые и приведены в таблице. Для изотопов Si взяты новые данные, полученные методом исследования полосатых спектров Мак-Келларом. В строке Cl стоит отношение  $^{37}\text{Cl}:^{35}\text{Cl} = 1:3,18$ , полученное из интернационального атомного веса. Ряд измерений дал значения от  $1:2,92^{102}$  до  $1:3,25^{56}$ . Для A измерения Вона, Вильямса и Тэта дали  $^{36}\text{A}:^{40}\text{A} = 1:304 \pm 12$ . Эти данные и приведены в таблице вместе с данными для нового изотопа <sup>38</sup>A, для которого по Зеemanу и де-Гиру <sup>21a</sup> о. р. по отношению к <sup>36</sup>A лежит в пределах от 1/5 до 1/10.

Данные об о. р. изотопов для всех остальных элементов, за исключением трех наиболее легких изотопов Te, взяты из работ Астона <sup>35, 36, 37, 38</sup>. С этими данными хорошо согласуются также результаты исследования сверхтонкой структуры (для тех элементов, с которыми они были произведены). Так, для Tl измерения сверхтонкой структуры дали  $^{203}\text{Tl}:^{205}\text{Tl} = 1:2,3^{200}$  (соответствующее значение, полученное Астоном, равно 1:2,4). Точно так же были подтверждены результаты Астона для изотопов ртути 198, 199, 200, 201, 202, 204. Такое же согласие между результатами исследования сверхтонкой структуры и данными Астона имеет место и для открытого Шюлером и Джонсом изотопа свинца <sup>204</sup>Pb, о. р. которого равна 1%.

О. р. нечетных изотопов Cd по данным исследования сверхтонкой структуры <sup>198</sup> составляет 23%. По оценке Астона она равна 22%. Измерения о. р. изотопов Ge методом полосатых спектров <sup>162</sup> также дают результаты, близкие к результатам измерений Астона



( $^{70}\text{Ge} : ^{72}\text{Ge} : ^{74}\text{Ge} : ^{76}\text{Ge} = 81 : 68 : 100 : 11$ ), в то время как по Астону  $^{70}\text{Ge} : ^{72}\text{Ge} : ^{74}\text{Ge} : ^{76}\text{Ge} = 56,23 : 72,44 : 100 : 17,37$ .

д) Относительные дефекты масс и веса изотопов. В 7-м и 8-м столбцах таблицы находятся относительные дефекты масс и веса изотопов (для тех изотопов, для которых они известны). Для каждого числа приведена также величина ошибки, указываемая исследователем. Так как Астон всегда прежде всего приводит значения непосредственно измеряемых им относительных дефектов масс (и часто только эти значения), то в тех случаях, когда данные, приводимые в таблице, взяты из его измерений, веса изотопов поставлены в квадратные скобки. Относительный дефект массы получается отсюда путем вычисления. Поэтому в таблице значения относительно дефекта массы, которые взяты из работ Астона, также поставлены в квадратные скобки. Напротив, Бэйнбридж всегда дает вес изотопа вместе с величиной ошибки. Там, где оба числа заключены в квадратные скобки (как у  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{18}\text{O}$ ), они взяты из измерений полосатых спектров, произведенных Бэрджем. Эти измерения дают всегда только отношения масс различных изотопов одного и того же элемента и поэтому только О дает непосредственно веса изотопов и относительные дефекты масс. Для всех других элементов, очевидно, необходимо, чтобы масса хотя бы одного из изотопов была определена при помощи масс-спектрографа. Вес изотопа (вместе с ошибкой, определяющей точность его измерения), очевидно, может быть получен путем простого пересчета из соответствующего относительного дефекта массы (и наоборот). В таблице, однако, приведены для каждого изотопа и вес и относительный дефект массы. Это имеет смысл хотя бы уже потому, что в соответствующей таблице в „Handbuch der Physik“, В. XXIV, Т. I, S. 794, 1933, значения обеих ошибок помещены в одном столбце, причем они совершенно перепутаны и в некоторых случаях приведены неверные значения. Кроме того, в ряде случаев неправильно указано происхождение приведенных данных. Такая же неясность — в особенности по отношению к результатам исследования полосатых спектров — существует и в таблице изотопов, помещенной в новой книге Астона.

Значения ошибок, помещенных в нашей таблице, основаны на данных Бэрджа <sup>112</sup>, <sup>116</sup>, дополненных измерениями Астона.

В нашей таблице совершенно отсутствует значение веса изотопа  $^{17}\text{O}$ , определение которого в других таблицах ошибочно приписывалось спектроскопическим методам. В действительности этот изотоп был обнаружен в экспериментах по расщеплению атомных ядер Чадвиком, Поллардом и Конствэлем <sup>221</sup>.

В таблице Астона относительные дефекты масс изотопов, вычисленные из результатов измерений Бэйнбриджа, вследствие опечатки ошибочно уменьшены в 10 раз. Те же неправильные значения приведены и в книге Астона на рис. 30 и 31.

Для изотопов  $\text{Cl}$  в нашей таблице приведены значения, данные Бэйнбриджем, так как у него ошибки измерения несколько ниже,

чем приводимые Астоном. По Астону соответствующие значения относительных дефектов масс будут для  $^{35}\text{Cl}$ :  $5,0 \pm 0,5$  и для  $^{37}\text{Cl}$ :  $4,8 \pm 0,5$ . Для  $^1\text{H}$  также взято число Бэйнбриджа, так как относительно значения, даваемого Астоном, известно только, что оно лежит между 77,8 и  $78,3 \pm 1$ . Для изотопов Ne сам Астон отдает предпочтение данным Бэйнбриджа. Изучение полосатых спектров дает для веса изотопа водорода  $^2\text{H}$  значения  $2,01367 \pm 0,00010^{130}$  и  $2,01360 \pm 0,00010^{131}$ , которые в пределах ошибок измерения совпадают с значением, приведенным в таблице.

Первое подтверждение результатов Астона методом полосатых спектров имело место для изотопов бора. Отношение масс  $^{11}\text{B}:^{10}\text{B}$ , вычисленное из измерений спектральных полос, оказывается равным  $1,09961 \pm 0,00006$  (при астоновском значении для  $^{10}\text{B}$ ). Это отношение практически совпадает с отношением астоновских чисел для  $^{11}\text{B}$  и  $^{18}\text{B}$ .

Расхождение между данными анализа полосатых спектров и результатами, добытыми при помощи масс-спектрографа, имеет место для Li. Спектроскопия дает в этом случае точное значение  $^7\text{Li}:^6\text{Li} = 1,1690 \pm 0,0003^{138}$ , в то время как по данным Бэйнбриджа отношение весов изотопов равно  $1,1663 \pm 0,00016$ , а по старым измерениям да-Коста оно равно  $1,1663 \pm 0,07$ . Далее из измерений полосатых спектров  $^{158}$  следует  $^{161}$ , что отклонения от целочисленности (дефект массы) для обоих изотопов Si должно иметь одну и ту же величину с точностью до  $1 \cdot 10^{-4}$ .

На рис. 29 изображена астоновская кривая относительных дефектов масс, построенная на основании тех данных, которые приведены в нашей таблице. Кривая, как обычно, распадается в области легких элементов на две ветви, из которых нижняя содержит изотопы с массовыми числами, кратными 4:  $^4\text{He}$ ,  $^{12}\text{C}$  и  $^{16}\text{O}$ . Значение относительного дефекта массы для  $^{13}\text{C}$ , полученное из анализа полосатых спектров, лежит также довольно близко к нижней ветви.

### 3. Попытки построения систематики изотопов

Подобные попытки были предприняты с различных сторон Бекком  $^{229}$ , Гаркинсом  $^{230}$  (см. там же более раннюю литературу), Бартоном  $^{231}$ , Джонстоном  $^{232}$ , Юреем  $^{233}$ , Бартлеттом  $^{234}$  и др. Для этих попыток (как правило) характерно построение графика, в котором для каждого изотопа по оси абсцисс и по оси ординат откладываются числа предполагаемых основных элементов ядерной структуры ( $m$  и  $m - Z$  или соответственно  $Z$  и  $m - Z$ ) или же „изотопическое число“  $m - 2Z$  и порядковый номер  $Z$ , и из намечающихся на графике закономерностей делаются заключения о существовании еще не открытых изотопов. Некоторые авторы, кроме того, рассматривают отдельно изотопы с весами  $4n$ ,  $4n + 1$ ,  $4n + 2$ ,  $4n + 3$ . Несмотря на то, что эти умозаключения и были частично обесценены при открытии новых изотопов и исключении прежних, оказавшихся гидридами, они тем не менее оказали в ка-

честве рабочей гипотезы важную услугу Юрею и его сотрудникам при открытии тяжелого изотопа водорода. Общие правила, которые до сих пор можно установить по отношению к существованию изотопов, наглядно изложены в новой книге Астона.

Прежде всего обращают на себя внимание изотопы элементов с нечетным порядковым номером. Если выделить изотоп  ${}^1\text{H}$ , занимающий особое место, то оказывается, что все без исключения элементы с нечетным  $Z$  имеют только один или два изотопа. Для интервала  $Z$  от 1 до 7 (от H до N) все числа  $m - Z$  от 1 до 8 замещены изотопами по одному разу ( $m - Z = 0$  соответствует  ${}^1\text{H}$ ). Для  $Z \geq 9$  массовые числа всегда нечетные (и для сложных элементов отстоят друг от друга на 2), поэтому числа  $m - Z$  всегда четные; притом за редкими исключениями все четные числа  $m - Z$  заполнены только по одному разу или вообще не заняты. Первое двойное заполнение имеет  $m - Z = 20$  ( ${}^{37}\text{Cl}$  и  ${}^{39}\text{K}$ ), второе:  $m - Z = 50$  ( ${}^{87}\text{Rb}$  и  ${}^{89}\text{Y}$ ), третье:  $m - Z = 82$  ( ${}^{139}\text{La}$  и  ${}^{141}\text{Pr}$ ).

Для заполнения элементов с четным порядковым номером мы можем попытаться установить следующее правило отбора: изотопы с нечетным порядковым номером не имеют изобар. Изобары элементов с четным порядковым номером, напротив, всегда могут существовать и часто встречаются, но только при четных массовых числах. Для замещения массовых чисел существует следующее общее правило. Все массовые числа, которые лежат внутри определенных ниже „границ замещения“ и могут существовать согласно приведенным выше правилам отбора, действительно замещаются изотопами. Для всей системы элементов можно установить три интервала замещения. Если обозначить через  $Z$  любой элемент с четным порядковым номером, через  $\bar{m}$  массовое число более тяжелого изотопа элемента  $Z - 1$  и через  $\bar{m}^+$  массовое число более легкого изотопа элемента  $Z + 1$ , то для элементов от  $Z = 1$  до  $Z = 16$  существует только один интервал замещения от  $\bar{m} - 1$  до  $\bar{m}^+ - 1$ . Для  $Z > 16$  существует поэтому второй интервал замещения: от  $\bar{m} - 1$  до  $\bar{m}^+ + 1$ . Этот интервал многократно перекрывается от Se до Sm. Поэтому для  $32 < Z \leq 62$  мы имеем третий интервал замещения — от  $\bar{m} - 3$  до  $\bar{m}^+ + 3$ , причем согласно правилу отбора места  $\bar{m} - 2$  и  $\bar{m}^+ + 2$  в каждом случае запрещены. Для  $Z \geq 64$  второй интервал замещения снова нигде не перекрывается.

Незаполненные до сих пор места следует приписать еще не открытым изотопам. Эти незаполненные места, вплоть до  $Z = 76$ , принадлежат в первом интервале замещения изотопам  ${}^5\text{He}$ ,  ${}^{57}\text{Fe}$ ,  ${}^{58}\text{Fe}$ ,  ${}^{61}\text{Ni}$ ,  ${}^{62}\text{Ni}$ ,  ${}^{104}\text{Pd}$ ,  ${}^{105}\text{Pd}$ ,  ${}^{106}\text{Pd}$ ,  ${}^{134}\text{Ba}$ ,  ${}^{146}\text{Sm}$ ,  ${}^{154}\text{Gd}$ ,  ${}^{166}\text{Dy}$ ,  ${}^{170}\text{Yb}$ . Начиная от  $Z > 16$  сюда прибавляются изотопы, соответствующие местам, незаполненным во втором интервале замещения, а именно: ( ${}^{36}\text{S}$ ),  ${}^{46}\text{Ca}$ ,  ${}^{44}\text{Ti}$ ,  ${}^{52}\text{Ti}$ ,  ${}^{56}\text{Cr}$ ,  ${}^{60}\text{Fe}$ ,  ${}^{64}\text{Ni}$ ,  ${}^{84}\text{Sr}$ ,  ${}^{90}\text{Sr}$ ,  ${}^{88}\text{Zr}$ ,  ${}^{102}\text{Pd}$ ,  ${}^{132}\text{Ba}$ ,  ${}^{140}\text{Ba}$ ,  ${}^{138}\text{Ce}$ ,  ${}^{140}\text{Nd}$ ,  ${}^{162}\text{Gd}$ ,  ${}^{168}\text{Dy}$ ,  ${}^{166}\text{Dy}$ ,  ${}^{164}\text{Er}$ ,  ${}^{168}\text{Yb}$ ,  ${}^{174}\text{Hf}$ ,  ${}^{182}\text{Hf}$ .

Между  $Z = 32$  и  $Z = 62$  в третьем интервале замещения незаполненные места следует приписать изотопам ( $^{68}\text{Ge}$ ), ( $^{78}\text{Ge}$ ),  $^{72}\text{Se}$ ,  $^{88}\text{Kr}$ ,  $^{82}\text{Sr}$ ,  $^{92}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Zr}$ ,  $^{90}\text{Mo}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{100}\text{Pd}$ ,  $^{110}\text{Pd}$ ,  $^{106}\text{Cd}$ ,  $^{120}\text{Te}$ ,  $^{130}\text{Ba}$ , ( $^{142}\text{Ba}$ ),  $^{136}\text{Ce}$ ,  $^{144}\text{Ce}$  ( $^{138}\text{Nd}$ ). Эти неизвестные изотопы, существование которых необходимо для полноты системы, составляющей около одной пятой всех известных в настоящее время изотопов.

Таким образом, элементы с четным порядковым номером обладают при  $Z \leq 6$  двумя изотопами с массовыми числами, отличающимися на единицу; при  $Z \geq 8$  число изотопов больше двух вплоть до  $Z \leq 16$ , т. е. для тех элементов, для которых существует только первый интервал замещения, каждому элементу соответствуют 3 изотопа с массовыми числами, различающимися на единицу, так как лежащие в этом интервале нечетные элементы являются простыми и заполняют каждое четвертое нечетное массовое число. Так как для  $^{37}\text{Cl}$  и  $^{39}\text{K}$  имеет место двойное замещение четного числа  $m - Z$ , то для лежащего между Cl и K аргона возможны только изотопы с нечетными массовыми числами. То же самое имеет место для Ce, который находится между La и Pr. Так как, начиная от Cl, нечетные элементы могут иметь больше одного изотопа и вместе с тем при  $Z > 16$  (или 20) интервал замещения для четных элементов расширяется, то для этой группы четных элементов возможно существование более трех изотопов на элемент.

За исключением Ar и Ce все остальные элементы имеют по 3 или 5 изотопов, массовые числа которых отличаются на единицу. 5-изотопные группы появляются там, где у соседних нечетных элементов четные числа  $m - Z$  остаются незамещенными. Эти группы всегда начинаются и кончаются четными массовыми числами; кроме того, во многих случаях замещается еще одно или два четных массовых числа, лежащих выше или ниже данной группы. Ценность (пригодность) данного выше правила отбора впервые стала ясной референту после того, как Бэйнбриджем<sup>68, 75</sup> было установлено, что считавшиеся ранее истинными изотопы  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{69}\text{Zn}$ ,  $^{71}\text{Ge}$ ,  $^{75}\text{Ge}$  и  $^{77}\text{Ge}$ , являющиеся изобарами изотопов с нечетным порядковым номером  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{69}\text{Ga}$ ,  $^{71}\text{Ga}$ ,  $^{75}\text{As}$  и  $^{75}\text{As} + 2$ , в действительности представляют собой гидриды. Так как открытые в этом году Астоном<sup>41, 41a</sup>, Зееманом и де-Гиромом<sup>21a</sup>, а также Лочером, Смайзом и Блэкнеем<sup>65</sup> изотопы элементов H, Ar, Ca, Ti, Rh, Hf и редких земель (всего 40 изотопов) все без исключения следуют установленному выше правилу отбора, то референт считает возможным высказать здесь это правило, хотя оно пока и имеет некоторые исключения.

Первое исключение —  $^{87}\text{Rb}$ , являющийся изобаром  $^{87}\text{Sr}$ . Если Rb своей  $\beta$ -радиоактивностью обязан более тяжелому изотопу, то мы должны были бы вообще исключить этот изотоп из рассмотрения, ибо указанное выше правило справедливо только для стабильных изотопов.

Следующими исключениями являются оба изотопа олова  $^{115}\text{Sn}$  и  $^{121}\text{Sn}$ , изобары  $^{115}\text{In}$  и  $^{121}\text{Sb}$ . Так как для гомологичных элементов Ge и Pb Бэйнбриджем и Астоном<sup>38</sup> было доказано образование

гидридов, то аналогичное подозрение возможно и по поводу природы обоих изотопов Sn. Подозрение усиливается, если обратить внимание на о. р. изотопов Sn. Если пользоваться в данном случае правилом, установленным Астоном для Pb, то оказывается, что  $^{121}\text{Sn}$  может быть гидридом наиболее распространенного изотопа  $^{120}\text{Sn}$ . Отношение о. р.  $^{116}\text{Sn} : ^{114}\text{Sn}$ , правда, значительно больше, чем  $^{121}\text{Sn} : ^{120}\text{Sn}$ , но это может быть вызвано просто неточностью измерений о. р. для таких редких изотопов. Вместе с тем следует отметить, что оба указанных изотопа Sn — единственные, относительно которых возможно подозрение в том, что они являются гидридами.

Следующими исключениями являются: слабый изотоп  $^{123}\text{Te}$  — изобар  $^{123}\text{Sb}$ , находящийся еще под сомнением изотоп  $^{127}\text{Te}$  — изобар  $^{127}\text{J}$  и самый слабый изотоп осмия  $^{187}\text{Os}$  — изобар  $^{187}\text{Re}$ . Если эти изотопы окажутся истинными, то данное выше правило отбора следует ограничить указанием на редкость тех случаев, когда изотопы элементов с нечетным порядковым номером имеют изобары. Предсказания, относящиеся к изотопам с четным порядковым номером и вытекающие из правила отбора, базируются на правильности изотопов с нечетным порядковым номером. Пока еще не удалось установить общее правило, которое указывало бы, какие именно изотопы с нечетным порядковым номером могут и должны существовать.

Если мы попытаемся продолжить с помощью нашего правила замещение элементов до  $Z = 83$  (последний элемент кроме Th и U, подвергавшийся исследованию при помощи масс-спектрографа), то найдем прежде всего, что предполагаемый Астоном на основании измерений атомного веса изотоп золота 199 невозможен. Он был бы изобаром твердо установленного  $^{199}\text{Hg}$ . Возникающее отсюда противоречие с данными об атомном весе золота не более серьезно, чем для Cs, который, как уже указывалось, является простым элементом.

Если мы теперь примем как гипотезу, что Ir также является простым элементом с массовым числом 193, то для лежащей между Au и Ir платины остаются массовые числа 194, 195, 196 или также еще 192 и 198 — в зависимости от интервала замещения. Осмий по правилу отбора должен иметь два изотопа — 191 и 194. Кроме того, на основании правила отбора следует считать исключенным существование изотопов  $^{197}\text{Hg}$ ,  $^{203}\text{Hg}$ ,  $^{203}\text{Pb}$ ,  $^{205}\text{Pb}$  и  $^{209}\text{Pb}$ . Несколько ранее мы уже упомянули о том, что имеется также ряд экспериментальных фактов, указывающих на то, что существование перечисленных выше изотопов сомнительно или, по меньшей мере, недостаточно твердо установлено.

Таким образом вплоть до  $Z = 83$  все места, которые согласно правилу отбора и правилу замещения могут быть заняты, действительно замещаются изотопами.

Интересно отметить, что для двух элементов, атомный вес которых еще неизвестен, именно  $Z = 43$  (Ma) и  $Z = 61$  (для которого

существует уже много названий, но который тем не менее все еще остается ненайденным) не остается никакого места в системе. Единственно возможными массовыми числами для  $Z = 43$  были бы 95, 97, 99 или 101. Однако все эти числа уже заняты довольно распространенными изотопами обоих соседних элементов, а именно  $^{95}\text{Mo}$ ,  $^{97}\text{Mo}$ ,  $^{99}\text{Ru}$ ,  $^{101}\text{Ru}$ . То же самое имеет место и для массовых чисел, которые по правилу отбора должны были бы соответствовать изотопам элемента 61. Эти массовые числа — 143, 145, 147 и 149 — уже заняты изотопами. Возможно, что этим объясняется чрезвычайная редкость обоих указанных элементов.

Следует еще упомянуть, что недавно Барлетт <sup>234</sup>, на основе совершенно иных предпосылок, предсказал существование ряда новых изотопов. Его предсказания частью совпадают с теми, которые были сделаны нами, а некоторые из них противоречат высказанному нами правилу отбора. Кроме того, ряд изотопов, существование которых предполагается нами, у Барлетта отсутствует.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. B. B. Boltwood, Amer. Journ. Sci., **22**, 537, 1906; **24**, 370, 1907.
2. B. Keetman, Jahrb. Radioakt., **6**, 269, 1909.
3. C. Auer v. Welsbach, Wien. Ber., **11a**, **119**, 1011, 1910.
4. W. Marckwald, Ber., **40**, 3420, 1910.
5. F. Soddy, Trans. Chem. Soc., **99**, 72, 1911.
6. " Chem. Soc. Ann. Rep. Soc., 285, 1910.
7. A. G. Russell u. R. Rossi, Proc. Roy. Soc., (A) **77**, 478, 1912.
8. K. Fajans, Z. Physik, **14**, 131, 1913.
9. E. Rutherford a. E. N. da C. Andrade, Phil. Mag., **27**, 854, 1914.
10. J. J. Thomson, Rays of positive electricity, London, 1913.
11. F. W. Aston, Proc. Camb. Phil. Soc., **19**, 317, 1920.
12. " Proc. Roy. Soc., (A) **89**, 440, 1914.
13. G. P. Thomson, Phil. Mag., **42**, 857, 1921.
14. R. Conrad, Z. Physik, **31**, 888, 1930.
15. O. Eisenhut u. R. Conrad, Z. Elektrochem., **36**, 654, 1930.
16. R. Conrad, Z. Physik, **75**, 504, 1932.
17. E. Rüchardt, Naturw., **18**, 534, 1930; Handb. d. Phys., **22**, 2, S. 96.
18. G. Hertz, Z. Physik, **79**, 108, 1932; см. Naturwiss., **20**, 493, 1932.
19. H. Harmsen, Z. Physik, **82**, 589, 1933.
20. H. Lukanow u. W. Schütze, Z. Physik, **82**, 610, 1933.
21. P. Zeeman u. J. de Gier, Proc. Amst., **36**, 609, 716, 1933; **37**, 2, 1934.
- 21a. P. Zeeman, Proc. Amst., **37**, 127, 1934.
22. F. W. Aston a. R. H. Fowler, Phil. Mag., **43**, 514, 1922.
23. F. W. Aston, Phil. Mag., **39**, 449, 1920.
24. " Phil. Mag., **39**, 611, 1920.
25. " Phil. Mag., **40**, 628, 1920.
26. " Phil. Mag., **42**, 140, 1921.

27. F. W. Aston, *Phil. Mag.*, **42**, 436, 1921.  
 28. " *Phil. Mag.*, **45**, 934, 1923.  
 29. " *Phil. Mag.*, **47**, 385, 1924.  
 30. " *Phil. Mag.*, **49**, 1191, 1925.  
 31. " *Proc. Roy. Soc., (A)* **103**, 462, 1923.  
 32. " *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **22**, 548, 1925.  
 33. " *Proc. Roy. Soc., (A)* **115**, 487, 1927; *Nature*, **116**,  
 208, 1925; **117**, 893, 1926; **119**, 489, 1927; **120**, 956, 1927.  
 34. F. W. Aston, *Proc. Roy. Soc., (A)* **126**, 511, 1930.  
 35. " *Proc. Roy. Soc., (A)* **130**, 302, 1931; *Nature*, **122**,  
 345, 1928; **126**, 200, 348, 1930.  
 36. F. W. Aston, *Proc. Roy. Soc., (A)* **132**, 487, 1931; *Nature*, **122**, 167,  
 1928; **126**, 913, 1930; **127**, 233, 591, 1931.  
 37. F. W. Aston, *Proc. Roy. Soc., (A)* **134**, 571, 1932; *Nature*, **127**,  
 813, 1931; **128**, 140, 221, 725, 1931.  
 38. F. W. Aston, *Proc. Roy. Soc., (A)* **140**, 535, 1933; *Nature* **120**, 224,  
 1927; **123**, 313, 1929; **129**, 649, 1932.  
 39. F. W. Aston, *Nature*, **130**, 21, 1932; **123**, 488, 1929; **126**, 913, 1930.  
 40. " *Nature*, **130**, 130, 1932.  
 41. " *Nature*, **132**, 930, 1933; **133**, 327, 1934.  
 41a. " *Nature*, **133**, 613, 869, 1934.  
 42. J. L. da Costa, *Ann. de Phys.*, **4**, 425, 1925.  
 43. K. P. Jakowlew, *Z. Physik*, **64**, 378, 1930.  
 44. G. Steter, *Z. Physik*, **34**, 158, 1925; **42**, 741, 1927.  
 45. A. J. Dempster, *Phys. Rev.*, **11**, 316, 1918.  
 46. " *Phys. Rev.*, **18**, 415, 1921; *Phys. Rev.*, **17**, 427,  
 1921; *Proc. Nat. Acad. Amst.*, **7**, 45, 1921.  
 47. A. J. Dempster, *Phys. Rev.*, **20**, 631, 1922; *Science*, **54**, 516, 1921;  
*Phys. Rev.*, **19**, 271, 431, 1922; **21**, 209, 1923.  
 48. M. Morand, *Ann. Phys.*, **7**, 164, 1927; *G. R.*, **182**, 460, 1926.  
 49. J. L. Hundley, *Phys. Rev.*, **30**, 864, 1927.  
 50. T. R. Hogness a. H. M. Kvalnes, *Nature*, **122**, 441, 1928.  
 51. K. T. Bainbridge, *Phys. Rev.*, **34**, 752, 1929. ~  
 52. " *Phys. Rev.*, **36**, 1668, 1930.  
 53. " *J. Frankl. Inst.*, **212**, 317, 1931.  
 54. " *J. Frankl. Inst.*, **212**, 489, 1931; *Phys. Rev.*, **37**,  
 1717, 1931.  
 55. G. P. Harnwell a. W. Bleakney, *Phys. Rev.*, **45**, 117,  
 1934.  
 56. H. Kallmann u. W. Lasareff, *Z. Physik*, **80**, 237, 1933.  
 57. W. Bleakney, *Phys. Rev.*, **43**, 1056, 1933.  
 58. Le Roy, L. Barnes a. R. C. Gibbs, *Phys. Rev.*, **40**,  
 318, 1932.  
 59. H. Murawkin, *Ann. Phys.*, **8**, 203, 353, 974, 1931.  
 59a. J. T. Tate, P. T. Smith a. A. L. Vaughan, *Phys. Rev.*, **43**,  
 1054, 1933.  
 59b. A. L. Vaughan, J. H. Williams a. J. T. Tate, *Bull. Am.*  
*Phys. Soc.*, **9**, 3, 23, 1934.  
 60. W. Bleakney, *Phys. Rev.*, **40**, 496, 1932; **40**, 130, 1932.  
 61. " *Phys. Rev.*, **41**, 32, 1932; **39**, 536, 1932.  
 62. " a. A. J. Gould, *Phys. Rev.*, **44**, 265, 1933; **45**,  
 281, 1934.  
 63. H. Kallmann u. W. Lasareff, *Naturw.*, **20**, 206, 472, 1932.  
 64. J. T. Tate a. P. T. Smith, *Phys. Rev.*, **43**, 672, 1933.  
 65. P. T. Smith, W. W. Lozier a. W. Bleakney, *Phys. Rev.*, **45**,  
 655, 1934.  
 65a. W. W. Lozier, P. T. Smith a. W. Bleakney, *Phys. Rev.*, **45**,  
 655, 1934.  
 65b. J. P. Harnwell, H. D. Smyth, S. N. van Voorhis a.  
 J. B. H. Kuper, *Phys. Rev.*, **45**, 655, 769, 1934.

66. W. R. Smythe, L. H. Rumbaugh a. S. S. West, Phys. Rev., 45, 220, 1934.
67. W. Bleakney, Phys. Rev., 34, 157, 1929.
68. K. T. Bainbridge, Phys. Rev., 39, 847, 1932.
69. " Phys. Rev., 39, 1021, 1932.
70. " Phys. Rev., 40, 130, 1932.
71. " Phys. Rev., 42, 1, 1932; 41, 115, 396, 1932.
72. " Phys. Rev., 43, 103, 1933.
73. " Phys. Rev., 43, 367, 1933.
74. " Phys. Rev., 43, 424, 1933.
75. " Phys. Rev., 43, 378, 1056, 1060, 1933.
76. " Phys. Rev., 44, 56, 57, 1933.
77. " Phys. Rev., 44, 123, 1933.
78. " J. Frankl. Inst., 215, 509, 1933.
79. W. R. Smythe, Phys. Rev., 28, 1275, 1926.
80. " u. J. Mattauch, Phys. Rev., 40, 429, 1932.
81. J. Mattauch, Phys. Z., 33, 899, 1932.
82. A. Hughes a. V. Rojansky, Phys. Rev., 34, 284, 1929.
83. R. Herzog a. J. Mattauch, Ann. Phys., 19, 345, 1934.
- 83a. W. R. Smythe, Phys. Rev., 45, 299, 1934.
84. D. H. Sloan a. E. O. Lawrence, Phys. Rev., 38, 2021, 1931.
85. E. O. Lawrence a. M. S. Livingston, Phys. Rev., 40, 19, 1932; 45, 608, 1934.
86. F. G. Dunnington, Phys. Rev., 43, 404, 1933; 42, 734, 1933.
87. W. Bartky u. A. J. Dempster, Phys. Rev., 33, 1019, 1929.
88. H. Bondy u. K. Popper, Ann. Phys., 17, 28, 1933.
89. W. Henneberg, Ann. Phys., 19, 335, 1934.
90. B. Herzog, Z. Physik, 89, 447, 1934.
- 90a. W. E. Stephens, Phys. Rev., 45, 513, 1934.
91. A. E. Shaw, Phys. Rev., 44, 1006, 1933.
92. J. Mattauch u. R. Herzog, Z. Phys. (печатается).
93. F. W. Loomis, Astrophys. J., 52, 248, 1920.
94. A. Kratzer, Z. Physik, 3, 460, 1920.
95. A. Haas, Z. Physik, 4, 68, 1921.
96. R. S. Mulliken, Phys. Rev., 25, 119, 259, 1925.
97. G. E. Gibson, Z. Physik, 50, 692, 1928.
98. R. T. Birge, Trans. Far. Soc., 25, 718, 1929.
99. J. Patkowski a. W. E. Curtis, Trans. Farad. Soc., 25, 725, 1929.
100. J. L. Dunham, Phys. Rev., 36, 1553, 1930.
101. G. Stenwinkel, Nature, 126, 649, 1930.
102. A. Elliott, Diss., Utrecht 1930; Proc. Roy. Soc., (A) 123, 629, 1929; (A) 127, 638, 1930; Nature, 126, 133, 1930.
103. A. Elliott, Z. Physik, 67, 75, 1931; Nature, 126, 203, 845, 1930.
104. R. S. Mulliken, Phys. Rev., 26, 319, 1925; Science, 58, 164, 1923; Phys. Rev., 23, 554, 1924; Nature, 113, 423, 1924; 116, 14, 1925.
- 104a. A. Mc Kellar, Phys. Rev., 45, 761, 1934.
105. G. H. Dieke a. H. D. Babcock, Proc. Nat. Acad. Am., 13, 670, 1927.
106. R. S. Mulliken, Phys. Rev., 32, 880, 1928.
107. W. F. Giaque a. H. L. Johnston, J. Am. Chem. Soc., 51, 1436, 1929; Nature, 123, 318, 1929; Phys. Rev., 34, 540, 1929.
108. H. D. Babcock, Proc. Nat. Acad. Amer., 15, 471, 1929; Nature, 123, 761, 1929.
109. W. F. Giaque a. H. L. Johnston, J. Amer. Chem. Soc., 51, 3528, 1929; Nature, 123, 831, 1929.
110. R. T. Birge, Nature, 124, 13, 1929.
111. R. Mecke u. K. Wurm, Z. Physik, 61, 37, 1930.
112. H. D. Babcock, W. P. Hoge, R. T. Birge, Phys. Rev., 37, 227, 233, 1931; Abstracts, 6, 7, 29.



113. R. Mecke u. W. H. J. Childs, *Z. Physik*, **68**, 362, 1931.  
 114. A. S. King a. R. T. Birge, *Phys. Rev.*, **34**, 376, 1929; *Nature*, **124**, 127, 1929.  
 115. R. T. Birge, *Phys. Rev.*, **34**, 379, 1929; *Nature*, **124**, 182, 1929.  
 116. A. S. King a. R. T. Birge, *Astrophys. J.*, **72**, 19, 1930.  
 117. F. A. Jenkins a. L. S. Ornstein, *Proc. Amst.*, **35**, 1212, 1933.  
 118. S. M. Naudé, *Phys. Rev.*, **36**, 333, 1930; **34**, 1498, 1929; **35**, 130, 1930.  
 119. G. Herzberg, *Z. physik. Chem., (B)* **9**, 43, 1930.  
 120. G. M. Murphy a. H. C. Urey, *Phys. Rev.*, **41**, 141, 1932.  
 121. R. T. Birge, *Phys. Rev.*, **37**, 841, 1931.  
 122. W. W. Watson a. A. E. Parker, *Phys. Rev.*, **37**, 167, 1931;  
 W. W. Watson, *Phys. Rev.*, **36**, 1019, 1930.  
 123. E. Olsson, *Z. Physik*, **73**, 732, 1932.  
 124. E. Svensson, *Nature*, **131**, 28, 1933.  
 125. E. S. Imes, *Astrophys. J.*, **50**, 251, 1919.  
 126. Ch. F. Meyer a. A. A. Levin, *Phys. Rev.*, **34**, 44, 1929.  
 127. H. Becker, *Z. Physik*, **59**, 583, 601, 1930.  
 128. G. Hettner u. J. Böhm, *Z. Physik*, **72**, 95, 1931.  
 129. J. D. Hardy a. G. B. B. M. Sutherland, *Phys. Rev.*, **41**, 471, 1932.  
 130. J. D. Hardy, E. F. Barker a. D. M. Dennison, *Phys. Rev.*, **42**, 279, 1932.  
 131. A. Bramley, *Phys. Rev.*, **44**, 309, 1933.  
 132. M. F. Ashley, *Phys. Rev.*, **43**, 770, 1933.  
 133. H. L. Johnston, *Phys. Rev.*, **45**, 79, 1932; D. H. Dawson, *Naturwiss.*, **21**, 495, 1933.  
 134. K. Chamberlain a. H. B. Cutter, *Phys. Rev.*, **43**, 771, 1933.  
 134a. W. Holst a. E. Hulthén, *Nature*, **133**, 294, 796, 1934.  
 134b. G. Dieke a. R. W. Blue, *Nature*, **133**, 611, 1934.  
 134c. C. R. Jeppeson, *Phys. Rev.*, **45**, 480, 1934.  
 134d. H. Beutler u. K. Mie, *Naturwiss.*, **22**, 419, 1934.  
 135. A. Harvey a. F. A. Jenkins, *Phys. Rev.*, **35**, 789, 1930; **36**, 1413, 1930.  
 136. G. Nakamura, *Nature*, **128**, 759, 1931.  
 137. W. R. van Wijk a. A. J. van Koevinge, *Proc. Roy. Soc., (A)* **132**, 98, 1931.  
 138. A. Mc Kellar, *Phys. Rev.*, **44**, 155, 1933; **43**, 215, 1933; F. A. Jenkins a. A. Mc Kellar, *Phys. Rev.*, **44**, 325, 1933.  
 139. R. S. Mulliken, *Phys. Rev.*, **25**, 259, 1925; **23**, 554, 1924; *Nature*, **113**, 423, 1924.  
 140. F. A. Jenkins, *Proc. Nat. Acad., Amer.*, **13**, 496, 1927.  
 141. R. T. Paton a. G. M. Almy, *Phys. Rev.*, **37**, 1710, 1931.  
 142. F. A. Jenkins a. A. Mc Kellar, *Phys. Rev.*, **42**, 464, 1932; **39**, 549, 1932.  
 143. W. W. Watson, *Phys. Rev.*, **27**, 801, 1926.  
 144. W. B. Pearse, *Proc. Roy. Soc., (A)* **122**, 442, 1929.  
 145. F. A. Jenkins a. R. Grinfeld, *Phys. Rev.*, **43**, 943, 1933; **45**, 229, 1934.  
 146. F. A. Jenkins a. H. de Laszlo, *Proc. Roy. Soc., (A)* **122**, 103, 1929.  
 146a. P. C. Mahanti, *Z. Physik*, **88**, 550, 1934.  
 147. K. Hedfeld, *Z. Physik*, **68**, 610, 1931.  
 148. M. Ashley a. F. A. Jenkins, *Phys. Rev.*, **37**, 1712, 1931; **42**, 43, 1932.  
 149. A. Petrikaln u. J. Hochberg, *Z. Physik*, **86**, 214, 1933.  
 150. W. Jevons, *Proc. Roy. Soc., (A)* **110**, 365, 1926.  
 151. W. F. C. Ferguson, *Phys. Rev.*, **32**, 607, 1928.  
 152. E. D. Wilson, *Phys. Rev.*, **32**, 611, 1928.  
 153. O. Darbyshire, *Phys. Rev.*, **40**, 366, 1932.

154. W. G. Brown a. G. F. Gibson, *Phys. Rev.*, **40**, 529, 1932.  
 155. W. F. C. Ferguson, *Phys. Rev.*, **31**, 969, 1928.  
 156. K. Wieland, *Helv. Phys. Acta*, **2**, 46, 1929.  
 157. K. Butkow, *Z. Physik*, **58**, 232, 1929.  
 158. R. Ritschl u. D. Villars, *Naturwiss.*, **16**, 219, 1928.  
 159. R. Ritschl, *Z. Physik*, **42**, 172, 1927.  
 160. R. S. Mulliken, *Phys. Rev.*, **26**, 1, 1925; **23**, 767, 1924; *Nature*, **113**, 489, 1924.  
 161. A. Bramley, *Phys. Rev.*, **44**, 309, 1933.  
 162. C. V. Shapiro, R. C. Gibbs a. A. W. Laubengayer, *Phys. Rev.*, **40**, 354, 1932.  
 163. W. G. Brown, *Phys. Rev.*, **38**, 1179, 1931; **39**, 777, 1932.  
 163a. H. J. Plumley, *Phys. Rev.*, **45**, 678, 1934.  
 164. E. Bengtsson u. E. Losson, *Z. Physik*, **72**, 163, 1931.  
 165. B. A. Brice, *Phys. Rev.*, **35**, 960, 1930; **38**, 658, 1931.  
 166. S. M. Naudé, *Phys. Rev.*, **45**, 280, 1934.  
 167. E. Hulthén, *Nature*, **129**, 56, 1932.  
 168. S. Mrozowski, *Z. Physik*, **72**, 776, 1931; *Nature*, **129**, 399, 1932.  
 169. S. Bloomenthal, *Phys. Rev.*, **35**, 34, 1930.  
 170. L. Grebe u. H. Konen, *Phys. Z.*, **22**, 546, 1921.  
 171. E. O. Salant a. J. E. Rosenthal, *Phys. Rev.*, **42**, 812, 1932.  
 171a. A. Adel, *Phys. Rev.*, **45**, 56, 1934.  
 172. V. Henri a. O. R. Howell, *Proc. Roy. Soc.*, (A) **128**, 178, 1930.  
 173. C. F. Goodeve a. C. P. Stein, *Trans. Farad. Soc.*, **25**, 738, 1929.  
 173a. E. Bartholomé u. K. Clusius, *Naturwiss.*, **22**, 420, 1934.  
 173b. E. Bartholomé a. B. W. Sorge, *Phys. Rev.*, **45**, 757, 1934.  
 173c. J. Franck a. R. W. Wood, *Phys. Rev.*, **45**, 667, 1934.  
 174. H. C. Urey, F. G. Brickwedde a. G. M. Murphy, *Phys. Rev.*, **40**, 1, 1932; *Phys. Rev.*, **39**, 164, 864, 1932.  
 175. H. C. Urey, F. G. Brickwedde a. G. M. Murphy, *Phys. Rev.*, **40**, 464, 1932.  
 176. D. H. Rank, *Phys. Rev.*, **42**, 446, 1932.  
 177. St. S. Ballard a. H. E. White, *Phys. Rev.*, **43**, 941, 1933.  
 178. G. N. Lewis a. F. H. Spedding, *Phys. Rev.*, **43**, 964, 1933.  
 179. G. Hertz, *Naturwiss.*, **21**, 884, 1933.  
 180. H. Schüler, *Naturwiss.*, **19**, 772, 1931.  
 180a. L. S. Ornstein, J. A. Vreeswijk jr. u. G. Wolfsohn, *Physica*, **1**, 53, 1934.  
 181. L. S. Ornstein u. J. A. Vreeswijk jr., *Z. Physik*, **80**, 57, 1933.  
 182. G. Hansen, *Naturwiss.*, **15**, 163, 1927.  
 183. E. Thomas a. E. S. Evans, *Phil. Mag.*, (7) **10**, 128, 1930.  
 184. H. Nagaoka u. T. Mishima, *Sci. Pap. Tokyo*, **13**, 293, 1930.  
 185. L. S. Ornstein u. J. A. Vreeswijk jr., *Z. Physik*, **75**, 109, 1932.  
 186. D. T. Hughes a. C. Eckart, *Phys. Rev.*, **36**, 694, 1930.  
 187. H. Schüler, *Z. Physik*, **58**, 741, 1929; **66**, 431, 1930.  
 188. P. Güttinger u. W. Pauli, *Z. Physik*, **67**, 743, 1931.  
 189. D. S. Hughes, *Phys. Rev.*, **38**, 857, 1931; H. Schüler u. E. Wurm, *Naturwiss.*, **15**, 971, 1927.  
 190. J. H. Bartlett a. J. J. Gibbons, *Phys. Rev.*, **44**, 325, 538, 1933.  
 191. B. H. Dickinson, *Phys. Rev.*, **44**, 329, 1933.  
 192. H. Schüler u. E. G. Jones, *Z. Physik*, **76**, 14, 1932.  
 193. J. A. Bartlett, *Nature*, **128**, 408, 1931.  
 194. G. Racah, *Nature*, **129**, 723, 1932.

195. J. R. Rosenthal a. G. Breit, *Phys. Rev.*, **41**, 459, 1932;  
G. Breit, *Phys. Rev.*, **42**, 348, 1932.
196. H. Schüler u. H. Westmeyer, *Z. Physik*, **83**, 270, 1933.
197. H. Schüler, *Naturwiss*, **18**, 895, 1930.
198. " u. J. E. Keyston, *Z. Physik*, **67**, 433, 1931.
199. " u. H. Brück, *Z. Physik*, **58**, 735, 1929.
200. " u. J. E. Keyston, *Z. Physik*, **70**, 1, 1931; *Naturwiss.*, **19**, 320, 1931.
201. H. Schüler u. E. G. Jones, *Z. Physik*, **75**, 536, 1932; *Naturwiss.*, **20**, 171, 1932; *Nature*, **129**, 833, 1932.
202. S. Tolansky, *Z. Physik*, **73**, 470, 1931.
203. R. Ritschl, *Z. Physik*, **79**, 1, 1932.
204. H. Schüler u. H. Westmeyer, *Z. Physik*, **81**, 565, 1933.
- 204a. F. Paschen u. J. S. Campbell, *Naturwiss.*, **22**, 136, 1934.
205. P. G. Kruger, R. C. Gibbs a. R. C. Williams, *Phys. Rev.*, **41**, 322, 1932.
206. N. S. Grace a. K. R. More, *Phys. Rev.*, **45**, 166, 1934; N. S. Grace a. H. E. White, *Phys. Rev.*, **43**, 1039, 1933; N. S. Grace a. K. R. More, *Phys. Rev.*, **44**, 128, 1933.
207. H. Schüler u. J. E. Keyston, *Z. Physik*, **72**, 423, 1931; *Naturwiss.*, **19**, 676, 1931.
208. L. Aronberg, *Proc. Nat. Acad. Amer.*, **3**, 710, 1917; *Astrophys. J.*, **47**, 96, 1918.
209. T. R. Merton, *Proc. Roy. Soc.*, (A) **96**, 388, 1920; **100**, 84, 1921.
210. H. Kopfermann, *Z. Physik*, **75**, 363, 1932; *Naturwiss.*, **19**, 400, 675, 1931.
211. T. C. McLennan, A. B. McLay a. M. F. Crawford, *Proc. Roy. Soc.*, (A) **133**, 652, 1931.
212. J. L. Rose a. L. P. Granath, *Phys. Rev.*, **40**, 760, 1932; **39**, 1017, 1932; **40**, 467, 1932.
213. K. Murakawa, *Sci. Pap. Tokyo*, **18**, 191, 245, 1932.
214. H. Kopfermann, *Z. Physik*, **83**, 417, 1933.
215. D. A. Jackson, *Z. Physik*, **86**, 131, 1933; *Proc. Roy. Soc.*, (A) **139**, 673, 1933.
216. H. Kopfermann u. N. Wieth-Knudsen, *Z. Physik*, **85**, 353, 1933; *Naturwiss.*, **21**, 547, 1933.
217. H. Kopfermann, **21**, 704, 1933; E. Rindal, *Z. Physik*, **87**, 460, 1934.
218. J. S. Campbell, *Nature*, **131**, 204, 1933.
- 218a. S. Tolansky, *Nature*, **133**, 531, 1934.
219. H. Schüler u. H. Westmeyer, *Z. Physik*, **82**, 685, 1933.
220. W. F. Giaque, *Nature*, **124**, 265, 1929.
221. J. Chadwick, J. E. R. Constable a. E. C. Pollard, *Proc. Roy. Soc.*, (A) **130**, 463, 1931.
- 221a. M. L. Oliphant, P. Harteck a. Lord Rutherford, *Nature*, **133**, 413, 1934.
222. F. Allison, *J. Chem. Soc.*, **10**, 70, 1933; *Phys. Rev.*, **43**, 38—50, 1933.
223. D. R. Morey a. J. S. Webb, *Phys. Rev.*, **44**, 517, 1933.
- 223a. G. P. Baxter a. J. S. Thomas, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 858, 1933; **56**, 1108, 1932.
224. J. Kendall, W. W. Smith a. T. Tait, *Nature*, **131**, 688, 1933.
225. E. W. Washburn u. H. C. Urey, *Proc. Nat. Acad. Amer.*, **18**, 496, 1932.
226. G. N. Lewis a. R. T. Macdonald, *J. Chem. Phys.*, **1**, 341, 1933.
227. R. T. Birge a. D. H. Menzel, *Phys. Rev.*, **37**, 1660, 1931.
228. M. Woodhead a. R. Whytlaw-Gray, *J. Chem. Soc.*, **846**, 1933.

229. G. Beck, Z, Physik, **48**, 407, 1928.  
230. W. D. Harkins, Chem. Rev. **5**, 371, 1928.  
231. H. A. Berton, Phys. Rev., **34**, 1228, 1929; **35**, 408, 1930; H. C. Urey a. H. Johnston, Phys. Rev., **35**, 869, 1930.  
232. H. L. Johnston, J. Amer. Chem. Soc., **53**, 2866, 1931; **54**, 824, 1932.  
233. H. C. Urey, J. Amer. Chem. Soc., **53**, 2872, 1931.  
234. J. H. Bartlett jr., Nature, **130**, 165, 1932; Phys. Rev., **42**, 145, 1932; H. C. Urey, Nature, **130**, 403, 1932.  
234a. J. H. Bartlett, Phys. Rev., **45**, 847, 1932.
-