

## ИЗ ИСТОРИИ ФИЗИКИ

## СТОЛЕТИЕ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Э. В. Шпольский

1. Со времени первого открытия спектра прошло почти 300 лет: 6 февраля 1672 г. Ньютон сообщил Королевскому Обществу о своем открытии дисперсии света и об объяснении различных цветов. В письме секретарю Королевского Общества Ольденбургу, в котором описывалось это открытие, Ньютон сообщил, что открытие сделано им уже в 1666 г.\*).

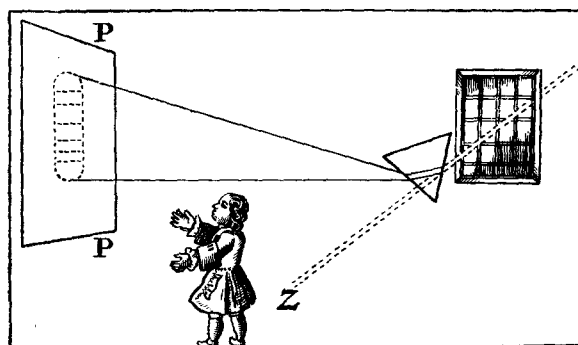


Рис. 1. Опыт Ньютона. Из книги Вольтера: *Elements de la philosophie de Newton. Mis à la portée de tout le monde. Par Mr De Voltaire. Amsterdam, 1738.*

В 1704 г. вышло первое издание «Оптики»: «Оптика или трактат об отражении, преломлении, изгибании и цветах света»<sup>1</sup>, содержащее полное описание многочисленных остроумных и тонких экспериментов Ньютона. Интересно, что Ньютон в своем открытии не имел предшественников, так как до него не было никакого представления о связи между цветом и преломляемостью света. Происхождение цветов приписывалось смешению света и темноты в различной пропорции.

В течение более 100 лет, прошедших после опубликования открытия Ньютона, не было сделано ни одного заслуживающего упоминания наблюдения над спектрами. Только начало XIX столетия принесло ряд важных открытий. В 1800 г. знаменитый астроном-самоучка Фридрих Вильям Гершель—бывший музыкант и ученый—открыл и для своего времени обстоятельно исследовал инфракрасную часть спектра<sup>2</sup>. Хотя он и показал,

\*) Это письмо было переведено на русский язык С. И. Вавитовым и опубликовано в номере «Успехов», посвященном Ньютону. См. «Успехи физических наук», т. 7, вып. 2, 1927.

что инфракрасные лучи обладают всеми свойствами световых лучей <sup>3</sup> (кроме, конечно, видимости) — они отражаются, преломляются, подчиняясь тем же законам Снеллиуса, что и свет, — Гершель приписывал им природу, отличную от природы света и считал их особого рода «тепловыми лучами».

За открытием инфракрасной части спектра последовало открытие ультрафиолетовой; в 1801 г. И. В. Риттер <sup>4</sup> обнаружил, что почернение

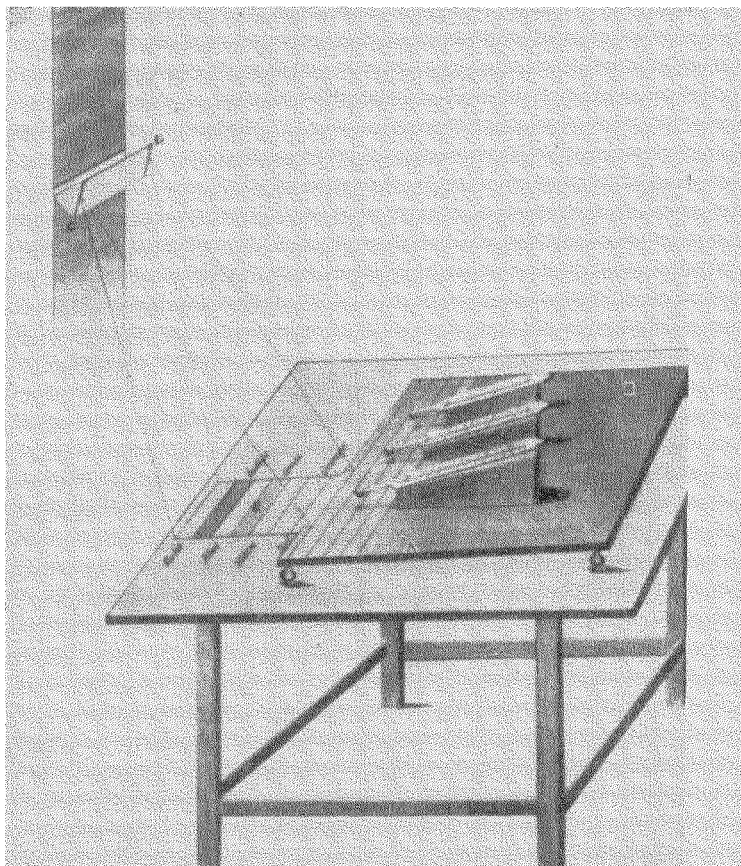
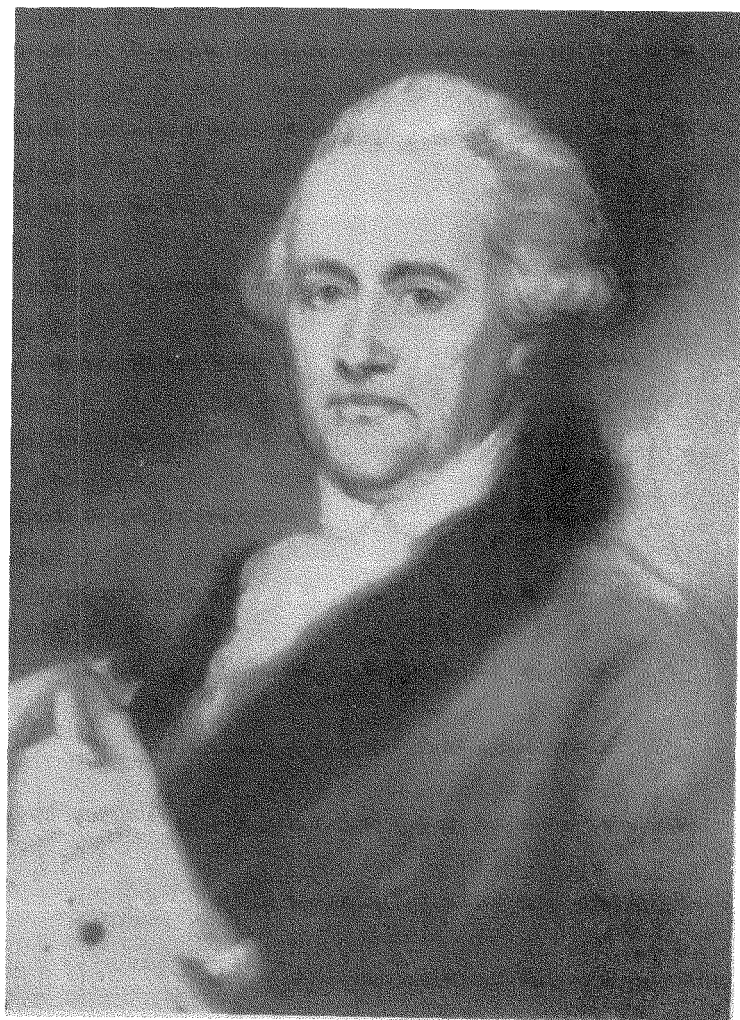


Рис. 2. Установка Гершеля для изучения инфракрасной части спектра (Phil. Trans., 1800, р. 292). Термометр 1 служил для измерения повышения температуры в разных частях спектра. Остальные термометры служили для контроля.

хлористого серебра не прекращается в крайней фиолетовой части спектра, но наблюдается — и даже с большей интенсивностью — за пределами видимого спектра. В этом случае невидимые лучи были открыты благодаря своим химическим действиям, ввиду чего в течение долгого времени существовало заблуждение, в силу которого считалось, что ультрафиолетовые лучи являются «химическими» лучами.

2. В 1802 г. Волластон опубликовал два важных наблюдения, значение которых было признано лишь много лет спустя. Воспроизведя опыт, аналогичный опыту Ньютона, но сделав вместо круглого отверстия щель в ставне, Волластон <sup>5</sup> обнаружил, что солнечный спектр пересечен несколькими темными линиями. Это было, несомненно, открытием фраун-





**ФРИДРИХ ВИЛЬЯМ ГЕРШЕЛЬ**  
(1738—1822)

гоферовых линий. Однако это открытие не привлекло к себе никакого внимания и в последующие годы никем не упоминалось.

Одновременно, исследуя спектр внутренней части пламени свечи, Волластон нашел, что спектр этой части пламени состоит из пяти ярких линий, разделенных темными промежутками. Тем самым впервые был открыт линейный спектр светящихся газов.

3. Совершенно независимо от Волластона, оба открытия в значительно более полном и точном виде были сделаны почти 15 лет спустя Фраунгофером, работы которого знаменуют один из самых важных этапов в истории спектроскопии. Фраунгофер<sup>6</sup> прежде всего значительно усовершенствовал экспериментальный метод наблюдения спектров. Будучи искусным механиком и тонким практическим оптиком, Фраунгофер использовал в своих работах призмы и линзы высшего для того времени качества

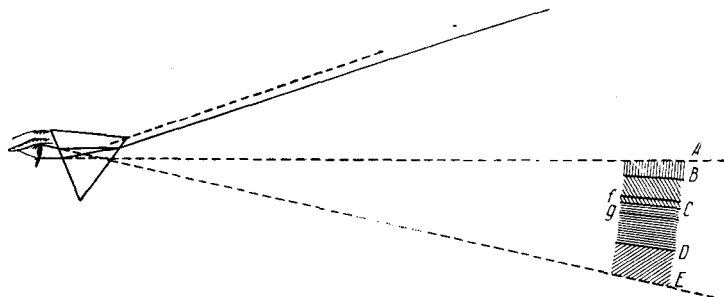


Рис. 3. Опыт Волластона: пучок света пропусклся в темную комнату через щель шириной  $\frac{1}{20}$  дюйма и принимался через флинтгласовую призму, расположенную перед глазом на расстоянии 10 или 12 футов от щели (Phil. Trans., 1802).

и точные в механическом отношении установки. В своих первых работах Фраунгофер пользовался еще призмой в качестве диспергирующего элемента; спектр наблюдался с помощью зрительной трубы теодолита. С помощью такой установки Фраунгофер обнаружил прежде всего в спектре пламени сальной свечи две близко расположенные яркие желтые линии, отчетливо выделявшиеся на фоне сплошного спектра свечи. Рассчитывая увидеть эти линии в спектре солнечного света, Фраунгофер использовал свою установку для изучения спектра Солнца. Но, взглянув в зрительную трубу, он был поражен тем, что увидел вместо яркой линии «бесчисленное количество темных линий, а некоторые казались совсем черными». Фраунгофер составил рисунок солнечного спектра, обозначив наиболее интенсивные линии латинскими буквами от А до Н; фиолетовый конец спектра был обозначен буквой J. Между В и Н Фраунгофер наблюдал 754 линии, из которых положения 350 были точно измерены и нанесены на рисунок солнечного спектра. Среди этих темных линий Фраунгофер отметил линию, расположенную на границе между желтой и оранжевой частью спектра и обозначенную им буквой D. Эта линия, которая при более тщательном наблюдении оказалась двойной, занимала на шкале прибора то же положение, что и наблюдаемая Фраунгофером в спектре пламени сальной свечи двойная яркая линия, причем совпадение можно было установить с той точностью, какая допускалась установкой Фраунгофера. Таким образом был открыт поразительный факт, сыгравший в дальнейшей истории спектроскопии огромную роль. Образно говоря, этот факт состоял в том, что свет сальной свечи содержит в избытке как раз те длины волн, которые отсутствуют или по крайней мере сильно ослаблены в свете Солнца. Понимания происхождения этого замечательного явления

и вообще происхождения темных линий солнечного спектра еще не было, но важное значение своего открытия для практической оптики Фраунгофер отчетливо оценил, так как именно в результате промера положения этих линий открылась возможность измерять оптические константы материалов (показатель преломления) для определенных длин волн<sup>6</sup>.

За открытием темных линий солнечного спектра последовало второе важнейшее открытие Фраунгофера: дифракционная решетка<sup>7</sup>. Фраунгофер изучал картину дифракции, наблюдаемую, когда параллельный пучок лучей проходит через узкую щель и через решетку из параллельных нитей. Вот как описывает он сам свои первые наблюдения с решеткой: «Чтобы дать возможность пройти через всю поверхность объектива трубы теодолита большому числу одинаково сильно дифрагированных лучей, я натянул на рамке очень большое число параллельных нитей одинаковой толщины на одинаковом расстоянии друг от друга: свет должен был испытывать дифракцию, проходя через промежутки между нитями. Чтобы иметь уверенность в том, что нити точно параллельны и находятся на равном расстоянии друг от друга, я расположил на двух противоположных концах четырехугольной рамки тонкие винты, которые имели около 169 витков на парижский дюйм. В канавках этого винта я закрепил нити и я мог быть уверен, таким образом, что нити точно параллельны и отстоят на одинаковое расстояние друг от друга. На объектив трубы теодолита через вертикальную щель гелиостата высотой в 2 дюйма и шириной 0,01 дюйма я направил интенсивный солнечный луч и установил в середине круга теодолита решетку, которая состояла из приблизительно 260 параллельных нитей толщиной 0,002021 дюйма и между краями которых оставалось расстояние 0,03862 дюйма. Я был очень удивлен, когда увидел, что явления, которые наблюдаются с решеткой в трубе, выглядят совершенно отлично от тех, которые можно наблюдать при дифракции на одной щели».

«Если объектив трубы был установлен таким образом, что без решетки изображение отверстия гелиостата было строго ограничено, то в цветных спектрах, которые вызывались нитяной решеткой, можно видеть линии и полосы, которые я открыл с помощью хорошей призмы в спектре солнечного света, что представляет большой интерес, так как это позволяет — как будет видно дальше — точно изучать законы модификации света, возникающей в результате взаимного влияния большого числа дифрагированных лучей».

С помощью описанной и другой, более тонкой, решетки из 340 линий на парижский дюйм Фраунгофер показал, что явление не зависит от толщины нитей и от ширины просветов, но зависит только от суммы толщины нитей и ширины просветов<sup>7</sup>. Далее вещество нити не оказывает никакого влияния на картину явления: Фраунгофер делал решетки из волос, из серебряной или золотой проволоки и во всех случаях наблюдал одни и те же явления.

Впоследствии Фраунгофер изготовил решетки с еще значительно большей разрешающей силой. С этой целью он перешел от решеток из натянутых параллельных нитей к решеткам, нарезанным на стеклянных пластинках: с помощью специально построенной машины алмазом наносились параллельные штрихи. Таким образом ему удалось изготовлять решетки с постоянной 0,0001223 парижского дюйма, в то время как лучшие нитяные решетки имели постоянную 0,001952 дюйма.

С помощью этих решеток Фраунгофер продолжил, расширил и уточнил свои спектральные наблюдения. Значение работ Фраунгофера для спектроскопии очень хорошо охарактеризовал Кайзер\*): «Фраунгофер не

\*) H. K a y s e r. Handbuch der Spektroskopie, B. I, p. 12, Leipzig, 1900.



**НОСИФ ФРАУНГОФЕР**  
(1787—1826)





выдвигает в этих работах никаких гипотез о происхождении светлых и темных линий спектров. И, однако, выигрыш от этих работ был огромный. Мы узнали, во-первых, что солнечный спектр на определенных неизменных местах имеет темные линии, которые позволяют обозначать строго определенные места спектра вместо таких расплывчатых указаний, как, например, в „начале зеленой части“ и т. п. Мы могли теперь с помощью решеток каждое определенное место спектра характеризовать его длиной волны. Мы узнали, далее, что и другие небесные тела имеют подобные линии, но что эти линии в зависимости от объекта могут быть различными. Мы узнали, наконец, что земные источники дают светлые линии. Работы Фраунгофера являются блестящим примером абсолютно достоверного исследования без всяких гипотез с точным определением, что действительно доказано и какая достигнута точность».

4. Мы не можем здесь детально останавливаться на довольно многочисленных работах предшественников Кирхгофа и Бунзена, среди которых были такие выдающиеся ученые, как Джон Гершель, Уитстон, Стокс и др. По мнению самого Кирхгофа, ближе всех к открытию спектрального анализа были Тальбот и Фуко.

Первая работа Тальбота, опубликованная в 1825 г.\*), интересна тем, что она особенно ясно показывает, какие трудности доставила исследователям необычайная чувствительность спектрального анализа к открытию натрия по его желтому дублету.

Ссылаясь на прежние наблюдения, согласно которым желтый свет дает, с одной стороны, пламя смеси спирта и воды, а с другой, — пламя серы, Тальбот решил проверить одинаковые ли спектры появляются в обоих случаях. К его удивлению спектры оказались одинаковыми: «Результат этих опытов, пишет он, указывает поэтому на далеко идущую оптическую аналогию между натроном и серой, — т. е. двумя веществами, относительно которых химики до сих пор допускали, что они не имеют между собой ничего общего». Убедившись в дальнейшем, что та же желтая линия появляется в спектре пламени, в которое вводится еще ряд других веществ, Тальбот пришел к выводу, что эта линия принадлежит кристаллизационной воде (!), так как, по мнению Тальбота, вода была единственным общим для всех этих тел компонентом.

Несмотря на этот ошибочный вывод, Тальбот в результате ряда дальнейших опытов пришел к заключению об однозначном соответствии между веществом и его спектром. «Например, пишет он, оранжевый луч может быть вызван стронцием, так как Гершель нашел в пламени мурната стронция луч этого цвета. Если это мнение окажется правильным и применимым к другим определенным лучам, один только взгляд на призматический спектр может указать на присутствие в нем веществ, которые иначе потребовались бы для своего открытия трудоемкого химического анализа». (Разрядка моя. — Э. III.)

В следующей работе Тальбот описывает еще точнее наблюдаемые спектры: «Пламя стронция обнаруживает большое число красных лучей, хорошо отделяемых друг от друга темными интервалами, не говоря уже об оранжевом луче и об очень определенном синем. Литий обнаруживает один только красный луч. Поэтому я без колебаний скажу, что оптический анализ позволяет различить друг от друга ничтожные доли этих двух веществ с такой же достоверностью, если не с большей, нежели любой другой метод».

\*) Оригинал опубликован в труднодоступном месте. Цитаты приведены в статье Кирхгофа по истории открытия спектрального анализа.

Мы видим, таким образом, что несмотря на отсутствие отчетливых данных о спектрах, о различии между спектрами твердых тел и паров, индивидуальных элементов и химических соединений, Тальбот угадал возможности спектрального анализа. Но, конечно, от этой интуиции до открытия спектрального анализа в современном смысле еще очень далеко.

Что же касается происхождения желтой линии, то правильное решение этой проблемы дал Сван<sup>8а</sup> в 1856 г., т. е. всего за 3 года до опубликования первой работы Кирхгофа. Сван обратил внимание на то, что в спектре нижней части пламени свечи всегда появляется та самая желтая линия, которую наблюдал и обозначил через  $\mathcal{R}$  уже Фраунгофер за 40 лет до того. Эта линия появляется также и при введении самых ничтожных количеств поваренной соли в пламя свечи. Сван ставит вопрос, «обусловлена ли эта линия в пламени свечи сжиганием угля и водорода, из которых главным образом состоит вещество свечи, или же она обусловлена ничтожными следами хлористого натрия, присутствующего в большинстве веществ животного происхождения». На этот вопрос Сван дает отчетливый ответ: желтая линия, встречающаяся в спектрах почти всех пламен, принадлежит всегда натрию, присутствующему в малых количествах. Так была решена, наконец, загадка желтой линии, в течение сорока лет интриговавшая всех без исключения исследователей, занимавшихся изучением спектров.

К открытию спектрального анализа наиболее близок был Л. Фуко<sup>9</sup>, который произвел в 1849 г., т. е. за 10 лет до опубликования работы Кирхгофа и за 7 лет до работы Свана, в сущности, решающий эксперимент, и притом весьма изысканным способом. Однако остается исторической или психологической загадкой, почему этот выдающийся физик не имел смелости сделать из него в отчетливой форме окончательный вывод. Изучая спектр электрической дуги между угольными электродами, Фуко обратил внимание на то, что в этом спектре постоянно присутствует яркая желтая линия. Он сравнил ее с  $D$ -линией солнечного спектра и нашел, что обе линии занимают в спектре одинаковое положение. Далее он показал, что если пропустить солнечный свет через дугу, то  $D$ -линии становятся темнее. Наконец, он в высшей степени остроумным образом видоизменяет опыт так, что он в сущности искусственным путем воспроизводит возникновение  $D$ -линий в солнечной атмосфере. Проектируя на щель своей установки накаленный угольный электрод дуги, Фуко убеждается в том, что это накаленное твердое тело дает сплошной спектр без всяких признаков темных линий. Если, однако, с помощью маленького зеркальца отразить свет этого накаленного электрода и направить его так, чтобы он прошел через пламя самой дуги, то в спектре немедленно появляются темные линии на месте ярких желтых линий. «Итак, заключает Фуко, дуга представляет собой среду, которая сама создает лучи  $D$  и в то же время их поглощает, когда они приходят извне». Наконец, он делает опыт, который уже вплотную подводит к решению загадки об источнике желтых линий. Опыт состоял в том, что вместо угольных электродов были взяты металлических электроды. Желтые линии появились снова, но в сильно ослабленном виде; они резко усиливались, если запачкать один из электродов «поташом, содой или одной из солей, образующих известь». Вместо того чтобы сделать еще один, казалось бы, небольшой (но на самом деле совсем не простой) шаг и доказать, что желтые линии особенно усиливаются тогда, когда вещество, вводимое в дугу, содержит именно натрий (т. е., например, соду, а не поташ), Фуко ограничивается оговоркой: «Прежде чем делать какие-либо выводы о почти постоянном присутствии луча  $D$  нужно, конечно, убедиться в том, не свидетельствует ли его появление



ЛЕОН ФУКО  
(1819—1858)



всегда о присутствии одной и той же материи, растворенной во всех наших проводниках». И, наконец, по поводу возможности создания на основе спектрального анализа солнечной или звездной химии Фуко делает опять-таки недостаточно определенное замечание: «Тем не менее это явление (имеются в виду описанные выше опыты с *D*-линией.—*Э. Ш.*), как нам кажется, отныне создает настойчивое побуждение к изучению спектров звезд, так как, если и там найдется этот же луч,—звездная астрономия сделает из этого свои выводы».

Мы видим, таким образом, что, несмотря на близость к открытию обращения спектральных линий, Фуко на самом деле этого открытия не сделал, так как он не дал никакого определенного объяснения своим замечательным опытам. Неудивительно поэтому, что работа Фуко непосредственно после своего появления осталась незамеченной. О ней вспомнили только тогда, когда в связи с открытием Кирхгофа по инициативе В. Томсона (Кельвина) возникла полемика о приоритете. В этих обстоятельствах Фуко имел мужество честно признать\*), что для открытия основы спектрального анализа его опытам не доставало последнего решающего шага. Этот шаг, по мнению Фуко, был сделан двумя последовательными и независимыми наблюдениями Свана и Кирхгофа: Сван показал, что желтые линии принадлежат именно натрию, а Кирхгоф доказал обращение спектральных линий также и других металлов. Последний эксперимент Фуко охарактеризовал, как «une expérience véritablement admirable»\*\*), хотя по справедливости следует признать, что его, Фуко, собственный эксперимент не менее замечателен.

5. Минувя ряд менее значительных работ, обратимся теперь к рассмотрению классических работ Кирхгофа и Бунзена.

В работе, опубликованной сто лет назад, в октябре 1859 г. Кирхгоф пишет<sup>11</sup>: «Фраунгофер заметил, что в спектре пламени свечи появляются две яркие линии, которые совпадают с двумя темными линиями *D* в солнечном свете. Те же яркие линии легко получаются с большей интенсивностью в спектре пламени, в которое введена поваренная соль. Я получал солнечный спектр, но заставлял солнечные лучи, прежде чем они падали на щель, проходить через сильное пламя поваренной соли. Если солнечный свет был достаточно ослаблен, то на месте обеих темных линий *D* появлялись две яркие линии. Но если интенсивность солнечного спектра превышала известную границу, то обе линии *D* появлялись со значительно большей отчетливостью, нежели в отсутствии пламени поваренной соли».

«Спектр друммондова света обычно содержит две яркие натриевые линии, если светящееся место известкового цилиндра еще недостаточно долго подвергалось накаливанию; постепенно эти линии становятся слабее и исчезают, наконец, совсем. Если они исчезли или достаточно ослабели, то пламя спирта, в которое введена поваренная соль и которое расположено между известковым цилиндром и щелью, вызывает появление на месте светлых линий двух темных линий замечательной резкости и тонкости, которые во всех отношениях совпадают с линиями *D* солнечного спектра. Это и суть, таким образом, линии *D* солнечного спектра, воспроизведенные искусственно в спектре, где они в обычных (естественных) условиях не встречаются».

К и р х г о ф описывает далее, как при помощи литиевого пламени можно получить в солнечном спектре новую темную линию, которая обычно в спектре отсутствует.

\*) В статье, напечатанной в газете «Temps» по поводу открытия спектрального анализа. (Цитирую по Кайзеру.)

\*\*) «Поистине замечательный опыт».

«Я заключаю из этих наблюдений, что окрашенные пламена, в спектрах которых наблюдаются яркие резкие линии, настолько ослабляют лучи, имеющие цвета этих линий, когда эти лучи проходят через окрашенные пламена, что вместо ярких линий появляются темные линии, коль скоро за пламенем установлен источник света достаточной интенсивности, в спектре которого эта линия при других условиях отсутствует. Я заключаю, далее, что темные линии солнечного спектра, которые не вызваны земной атмосферой, возникают благодаря присутствию в раскаленной солнечной атмосфере тех веществ, которые в спектре пламени дают яркие линии на месте темных линий солнечного спектра. Следует допустить, что яркие линии спектра, совпадающие с *D*-линиями солнечного спектра, обусловлены присутствием натрия в пламени; темные *D*-линии солнечного спектра позволяют поэтому заключить, что натрий находится в солнечной атмосфере. Брюстер нашел в спектре пламени селитры линии на месте фраунгоферовых линий *A* и *B*; эти линии указывают на присутствие калия в солнечной атмосфере. Из моего наблюдения, что красной литиевой полоске не соответствует в спектре Солнца никакой темной линии, с вероятностью следует, что литий в солнечной атмосфере отсутствует или встречается в относительно малых количествах».

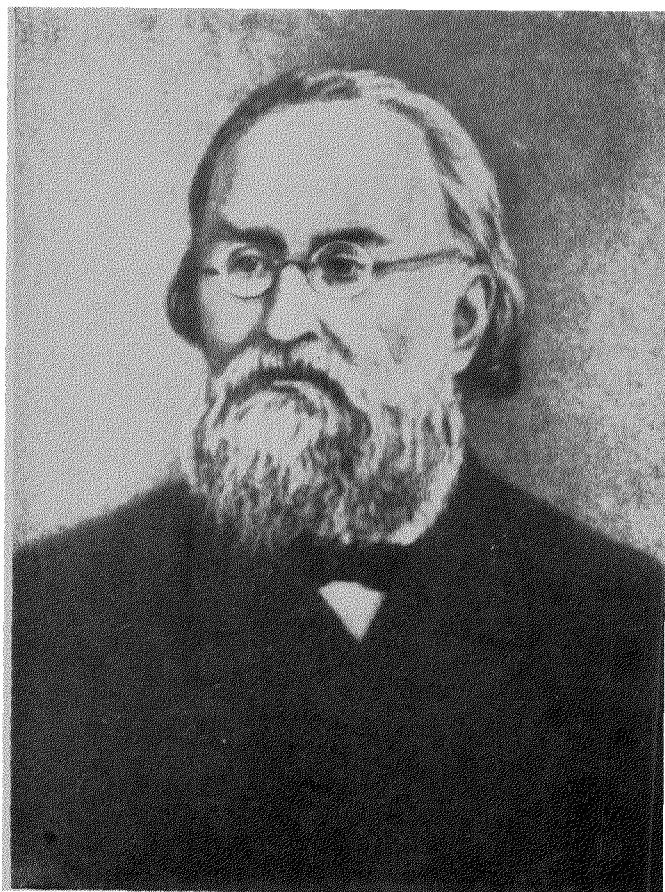
Далее Кирхгоф подчеркивает, что обращение линий наблюдается только тогда, когда поглощающее пламя слабо.

В изложенной работе Кирхгофа были сделаны обобщения без теоретического обоснования. Обоснование было дано в другой работе<sup>12</sup>, появившейся через 6 недель после предыдущей.

Объяснение связи между спектрами испускания паров и газов и их спектрами поглощения Кирхгоф обосновал доказанным им термодинамическим законом, в силу которого отношение испускательной способности тела к его поглощательной способности для одной и той же длины волны и при той же температуре для всех тел одинаково и равно испускательной способности абсолютно черного тела для данной длины волны при данной температуре. Доказательство этого закона дано в цитированной второй работе 1859 г. Отсюда следует, что «интенсивность лучей определенной длины волны, которые испускаются различными телами при одной и той же температуре, может быть весьма различной: она пропорциональна поглощательной способности тела для лучей этой длины волны. Поэтому при одной и той же температуре металл излучает сильнее, чем стекло, а последнее — сильнее, чем газ. Тело, которое при наивысших температурах оставалось бы совершенно прозрачным, не светилось бы никогда».

Далее Кирхгоф дает термодинамическое объяснение обращению спектральных лучей. Это объяснение современниками воспринималось с таким трудом, что, как видно из отчета в журнале *Chemical News* за 1861 г. (стр. 130—133) о лекции Роско в Лондонском химическом Обществе, даже Фарадей, присутствовавший на лекции, нашел понимание обращения крайне затруднительным.

Кирхгоф рассуждал следующим образом. Представим себе, что между источником, дающим сплошной спектр, и щелью спектроסקопа помещено литиевое пламя. В таком случае интенсивность сплошного спектра может измениться только в том месте, где находится красная литиевая линия. В самом деле, литиевое пламя в указанном месте повышает интенсивность вследствие собственного излучения и ослабляет — вследствие поглощения, которое испытывает для той же длины волны проходящее через пламя излучение. Положим, что поглощательная способность пламени равна  $\frac{1}{4}$ . В таком случае, по закону Кирхгофа, литиевая линия должна иметь интенсивность, равную  $\frac{1}{4}$  интенсивности для той же длины волны в спектре



ГУСТАВ КИРХГОФ  
(1824—1887)





абсолютно черного тела той же температуры. Если бы поэтому излучающее тело было бы абсолютно черным телом с температурой литиевого пламени, то последнее поглощало бы  $\frac{1}{4}$  интенсивности для длины волны литиевой линии (в сплошном спектре источника), но добавляло бы вследствие собственного излучения ровно столько же, т. е. не оказывало бы влияния. Если же тело, дающее сплошной спектр, было бы темнее, чем черное тело температуры литиевого пламени, либо потому, что его температура была ниже, либо потому, что оно излучало бы меньше при той же длине волны, то литиевое пламя поглощало бы меньше, нежели испускало, и мы бы увидели яркую линию на сплошном фоне. Если же источник испусканий больше, чем черное тело температуры пламени (а для этого его температура обязательно должна быть выше температуры пламени), то пламя вновь будет поглощать четверть падающего излучения, и так как это составляет большую величину, нежели то, что способно излучить пламя в соответствии со своей температурой, то возникают темные линии на светлом фоне. Отсюда получается необходимое условие обращения: поглощающее пламя должно быть холоднее, нежели излучающее тело.

Тем самым было дано теоретическое объяснение обращения спектральных линий, которое, однако, как мы теперь видим, не отличалось ни прозрачностью, ни строгостью. Едва ли можно сомневаться в том, что вообще истинной руководящей нитью для Кирхгофа была физическая интуиция, а теоретические соображения привлекались постфактум для обоснования этой интуиции.

Важнейший вывод, который сделал Кирхгоф из данного им доказательства обращения спектральных линий, состоял в утверждении, что из наличия *D*-линии в солнечном спектре можно заключить с достоверностью о присутствии натрия в солнечной атмосфере. Приведя затем дополнительно ряд соображений, доказывающих, что возникновение *D*-линии нельзя приписать поглощению в земной атмосфере, Кирхгоф заключает: «Итак, найден путь определить химический состав солнечной атмосферы и тот же путь обещает дать возможность делать некоторые заключения о химическом составе ярких неподвижных звезд».

Мы так привыкли с детских лет из школьных учебников и популярной литературы к этим обобщениям, что нам не легко теперь оценить их смелость, новизну и огромное значение. Но как раз эта популярность вывода о возможности исследования химического состава небесных тел теперь, через 100 лет после появления работы Кирхгофа, ставит ее в ряд с основными завоеваниями естествознания всех времен. Смелость вывода Кирхгофа особенно подчеркивается тем, что этот вывод находился в резком противоречии с мнением создателя популярной в то время среди естествоиспытателей позитивной философии Ог. Конта; утверждавшего, что мы можем детально исследовать движения небесных тел, но мы никогда и ни при каких условиях не узнаем их химического состава.

Вероятно, по этой причине, но несомненно, что из естественного желания подвести экспериментальный фундамент под метод химического анализа, претендующий на применимость не только в земной, но и в космической химии, Кирхгоф предпринял специальное исследование совместно с выдающимся химиком Роб. Бунзенем. В самом деле, уже и до Кирхгофа неоднократно указывалось на возможность использования спектров для химического анализа (напомним, например, работу Тальбота, о которой речь была выше), однако никто не доказал на каких-либо доступных независимому контролю примерах, что такой анализ может давать однозначные и верные результаты. Никто не доказал — чтобы взять самый тривиальный пример — что натрий всегда проявляется в спектре в виде

известных двух желтых линий независимо от того, в какую смесь или в какое соединение он входит и также независимо от свойств пламени, которое возбуждает его к свечению. В конце концов для того времени были не очевидны простейшие факты и, например, никто не доказал, что наличие этих желтых линий или красной линии лития при введении в пламя хлористого натрия или хлористого лития свидетельствует о наличии элемента, а не его соединения.

Кирхгоф и Бунзен выполнили обширную работу с тремя известными в то время щелочными металлами — литием, натрием и калием — и тремя щелочноземельными металлами — кальцием, стронцием и барием<sup>13,14</sup>. Была использована простейшая установка, изображенная на рис. 4.

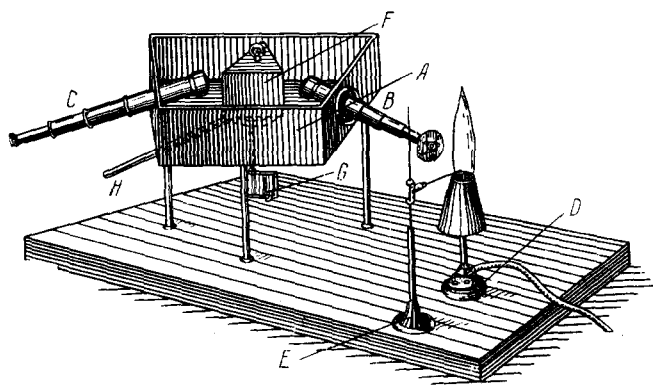


Рис. 4. Спектроскоп Кирхгофа и Бунзена (Pogg. Ann., 110, стр. 160 (1860)).

Здесь *F* — наполненная сероуглеродом полая призма, которая могла поворачиваться с помощью рычага *H*. Зеркало *G* служило для отсчета положения призмы, с каковой целью использовалась не изображенная на рисунке труба со шкалой. Исследуемые соли вводились в бесцветное пламя бунзеновской газовой горелки *D*, которая представляла собой целесообразное нововведение по сравнению с ранее применявшимся пламенем спиртовой горелки. Кроме этого, производились опыты с пламенами окиси углерода и кислородо-водородным. Окончательный вывод из этого исследования Кирхгоф и Бунзен формулировали следующим образом<sup>13</sup>: «...разнообразие соединений, в которые входили металлы, разнообразие химических процессов, происходивших в различных пламенах, и огромный интервал температур — все это не оказывает никакого влияния на положение спектральных линий отдельных металлов».

В той же работе были приведены широко известные и применявшиеся впоследствии в течение нескольких десятков лет рисунки спектров исследованных элементов, даны многочисленные практические указания о применении спектрального анализа в различных частных случаях, оценена чувствительность анализа, оказавшаяся необычайно высокой, и приведены многочисленные примеры реальных анализов.

В частности, появление «вездесущих» желтых линий в спектрах веществ, никакого отношения к натрию не имеющих, объяснялось следующими цифрами фантастической чувствительности (особенно для натрия) спектрального анализа пламен. Цифры эти с тех пор и до наших дней постоянно цитируются в бесчисленных учебниках, популярных книгах и статьях. По Кирхгофу и Бунзену<sup>13</sup> в бунзеновской горелке можно обна

ружить приблизительно:

$$\begin{array}{ll} \text{Li } \frac{1}{60\,000} \text{ мс} & \text{Cs } \frac{1}{25\,000} \text{ мс} \\ \text{Na } \frac{1}{14\,000\,000} \text{ »} & \text{Ca } \frac{1}{50\,000} \text{ »} \\ \text{K } \frac{1}{3000} \text{ »} & \text{Sr } \frac{1}{30\,000} \text{ »} \\ \text{Rb } \frac{1}{7000} \text{ »} & \text{Ba } \frac{1}{2000} \text{ »} \end{array}$$

Далее в той же и в следующей работе было показано применение спектрального анализа в открытии двух новых щелочных металлов — цезия и рубидия, что было несомненно одним из наиболее ярких доказательств значения спектрального анализа в «земной» аналитической химии. Во второй работе был описан тот несколько усовершенствованный тип спектрального аппарата (с призмой сравнения), который и до сих пор встречается в учебных лабораториях.

Разумеется, мы теперь хорошо понимаем, что успех этих классических работ Кирхгофа и Бунзена был обусловлен сочетанием двух исключительно благоприятных свойств щелочных металлов и их соединений: низким потенциалом возбуждения щелочных металлов и легкой термической диссоциацией их галоидных солей, благодаря чему даже в пламени бунзеновской горелки они диссоциировали на атомы.

Однако тот факт, что исследователи имели ясное представление об ограничениях их метода, следует из приводимых ниже замечаний. Кирхгоф и Бунзен указывают на то, что, хотя в большинстве изученных ими случаев разнообразные соединения, вводимые в пламя, обычно давали спектр металла, входящего в соединение, было бы ошибочно думать, что это должно иметь место всегда. Далее они приводят ряд примеров, которые показывают, что атомный спектр не совпадает с молекулярным, и в качестве гипотезы высказывают следующее положение: «во всяком случае возможно, что соли, которые мы испарили, при температуре пламени не сохраняются, но распадаются так, что мы всегда имели дело с парами свободного металла, которому и принадлежат наблюдаемые линии; далее мыслимо, что химическое соединение обнаруживает иные линии, нежели элементы, из которых оно состоит».

Сколь ни тривиальными представляются нам сейчас эти положения, в то время, при крайней ограниченности экспериментальных средств, новизне области и недостатку исследованного материала, ясное понимание ситуации было доступно только выдающимся наблюдателям.

В 1861 г. Кирхгоф опубликовал свою главную работу по спектральному анализу, в которой был дан рисунок солнечного спектра в большом масштабе рядом со спектрами большого числа элементов: Ag, Al, Au, Cu, Fe и др. — всего 22 элемента. Для исследования был построен специальный прибор, выполненный фирмой Штейнгейль и изображенный на рис. 5. Как видно, в приборе четыре призмы (из них три по 45° и последняя — 60°); коллиматор был укреплен неподвижно на том же диске, на котором были расположены призмы, а зрительная труба могла вращаться около оси, проходившей через центр диска. Для возбуждения спектра между электродами из соответствующего элемента пропускалась конденсированная искра от большой катушки Румкорфа со включенной параллельно лейденской банкой.

Установив совпадение линий испускания определенных элементов с фраунгоферовыми линиями солнечного спектра, Кирхгоф мог констатировать присутствие этих элементов на Солнце. Тем самым был заложен фундамент химии Солнца.

Впечатление, которое произвела эта работа на современников, было огромно. Вот что писал в своих воспоминаниях Роско, который некоторое время работал в лаборатории Бунзена (классическая работа Бунзена и Роско была посвящена фотохимическому соединению хлора с водородом\*): «Я уже покинул Гейдельберг, когда два друга начали свою классическую работу по спектральному анализу. Но когда я летом 1860 г. вернулся в Гейдельберг, я очень детально углубился в эту работу и перевел ее из

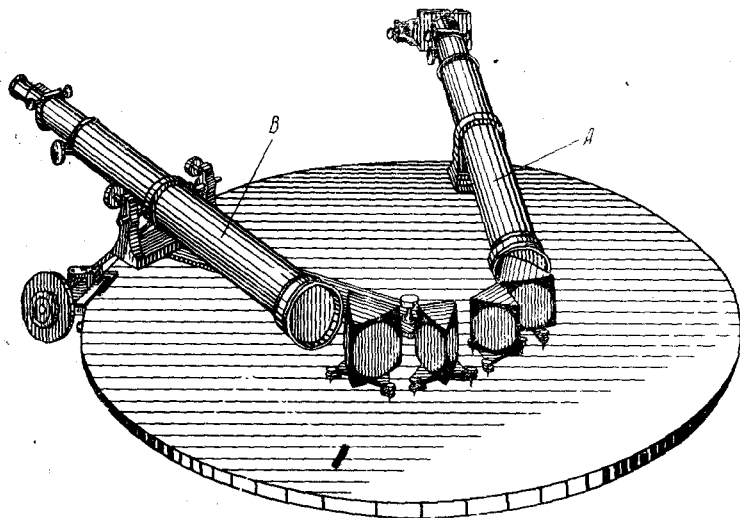


Рис. 5. Большой спектроскоп Кирхгофа для исследования солнечного спектра (Abh. Berliner Akad., 1861, стр. 63).

Poggendorf's Annalen для Philosophical Magazine. Я никогда не забуду то изумление, которое испытал, когда в задней комнате старого физического Института я посмотрел в установленный там очень хороший спектроскоп Кирхгофа и увидел совпадение ярких линий спектра железа с темными фраунгоферовыми линиями солнечного спектра. Убеждение, что наше земное железо имеется также в солнечной атмосфере, напрашивалось само собой с принудительной силой. И это всего через 40 лет после того, как Конт в своей «Системе» привел в качестве примера неразрешимой проблемы, занятие которой является для ученого бесполезной тратой времени, попытку узнать химический состав отстоящего от нас на 91 миллион миль Солнца. Но теперь нам известен состав солнечной атмосферы почти так же хорошо, как и нашей земной атмосферы. И кто знает, конечно, что еще скрыто от нас в той и другой атмосфере. Ведь еще недавно, к удивлению, в нашей земной атмосфере было открыто четыре до того совершенно неизвестных элемента\*\*).

6. Интерес к спектроскопии, возбужденный работами Кирхгофа и Бунзена, был так велик, что Крукс поставил себе задачу в издававшемся им журнале Chemical News печатать и перепечатывать все, что появляется где-либо и появлялось когда-либо относительно спектров.

Вместе с тем наряду с признанием важности работ Кирхгофа и Бунзена появилось и немало возражений и, кроме того, возникла полемика по поводу приоритета открытия спектрального анализа.

\*) Н. Roscoe, Ein Leben der Arbeit. Erinnerungen, Leipzig, 1919, стр. 57—5

\*\*) Речь идет, очевидно, о «благородных газах» атмосферы.

Из возражений мы приведем здесь одно очень характерное. Астроном Ш. Морен<sup>18</sup> упрекал Кирхгофа в чрезмерной поспешности выводов. По мнению Морена, прежде чем делать заключения о присутствии тех или иных элементов в солнечной атмосфере, следовало бы гораздо тщательнее изучить спектры различных элементов. Так, например, указывал Морен, «*D*-линии возбуждаются не только натрием, но и другими металлами, как, например, ртуть и железо также дают желтые линии; а потому заключение о присутствии натрия на Солнце не обосновано» (!). Это возражение кажется нам сейчас почти анекдотичным. Действительно, положение желтой линии ртути отличается от *D*-линии более чем на 40 ангстрем и потому смешать их невозможно. Но если принять во внимание грубость методов определения положения спектральных линий в то время, то это возражение, пожалуй, могло считаться заслуживающим опубликования в научном журнале. Однако легкость появления самой *D*-линии при ничтожных загрязнениях исследуемых элементов служила постоянным источником недоразумений в истолковании ее принадлежности. Приходится поэтому полностью согласиться со следующим замечанием Г. Кайзера \*): «Если бы не было универсальной распространенности натрия, спектральный анализ вероятно был бы открыт Гершелем \*\*). Мы находим, что и для позднейших исследований линия натрия была камнем преткновения и приводила к ошибочным заключениям. Исторически интересно, что этот свет (имеется в виду, конечно, желтая линия натрия. — Э. Ш.), который, по моему мнению, был главной причиной того, что спектральный анализ не был открыт на 30 или 40 лет раньше, — что именно этот свет в руках Кирхгофа и Бунзена привел к важнейшему успеху, к переходу от земного к солнечному спектру».

Что касается спора о приоритете, то этот спор, по-видимому, был начат впервые Вильямом Томсоном — лордом Кельвином, который в письме, адресованном Кирхгофу (и впоследствии опубликованном самим Кирхгофом), указал на то, что как он, Кельвин, лет 10 до того слышал от Стокса, проф. Миллер в Кембридже сделал эксперимент, с высокой степенью точности доказывавший совпадение темных *D*-линий с линиями испускания, появляющимися в пламени спиртовой горелки при введении в него поваренной соли. Далее Кельвин приводит механическое объяснение этого факта как следствие резонанса между частотой колебаний *D*-линии и соответствующей частотой в сплошном спектре, данное ему в устной беседе Стоксом. В своих последующих публичных выступлениях Кельвин утверждал, что все, что сделано в спектрально-аналитической области, есть заслуга Тальбота, Джона Гершеля и Стокса. «Что же касается Кирхгофа, заявил в одном из этих выступлений Кельвин, то ему, я считаю, принадлежит большая заслуга в том, что он искал и нашел на солнце другие металлы, помимо натрия».

Другой английский физик, П. Г. Тэт, напомнил \*\*\*), что собственно уже Фраунгофер видел, что пламя испускает свет, дающий линию в том самом месте в спектре, где находятся *D*-линии. Этот факт был более точно доказан Миллером в Кембридже. Наконец, дальше всех достиг Фуко в уже описанных на стр. 662 экспериментах. Описав, далее, опыты

\*) Н. K a u s e r, Handluch, том I, стр. 14, Leipzig, 1900.

\*\*) Речь идет о работе Джона Гершеля, сына Вильяма Гершеля, открывшего инфракрасные лучи. В этой работе (1831 г.) Гершель впервые указал на то, что окрашивание, которое сообщают пламени «различные основания», может служить легким путем для обнаружения ничтожных количеств веществ, но ошибочно утверждал, что при определенной температуре пламени во всех случаях появляется желтая линия.

\*\*\*) См., например, сохранившие до сих пор интерес лекции Тэта (цитирую немецкий перевод): «Vorlesungen über einige neuere Fortschritte der Physik» Braunschweig, 1877, стр. 159 и след.

Миллера, Тэт продолжает: «Это было около 1850 г. и с тех пор тот факт, что в солнечной атмосфере находится натрий в накалившем состоянии (как экспериментально доказанную истину), утверждался Вильямом Томсоном и другими (?—Э. III.). Это и было рождением спектрального анализа, поскольку дело идет о применении к небесным телам». И далее: «Ни Стокс, ни Томсон, по-видимому, в 1850 г. ни в малейшей степени не думали, что они натолкнулись на нечто новое — дело представлялось им настолько простым и очевидным, — и только этому нужно приписать то обстоятельство, что Томсон, который с тех пор (т. е. с 1850 г.—Э. III.) постоянно говорил об этом вначале как о чем-то хорошо известном на своих открытых лекциях, не имел ни малейших притязаний на то, чтобы его имя упоминалось в связи с этим открытием».

Поскольку ни В. Томсон и никто другой до появления работы Кирхгофа не фиксировали нигде в печати основное утверждение, о котором идет речь (т. е. фактически открытие спектрального анализа), факты, приводимые Тэтом, можно рассматривать лишь как доказательство того, что открытие это уже «носилось в воздухе», но не как обоснование чьего бы то ни было приоритета.

Несомненно, что открытию спектрального анализа Кирхгофом и Бунзеном предшествовал целый ряд работ, в которых их авторы были близки к цели. В этом отношении интерес представляют, кроме упомянутых работ, исследования Ангстрема. В 1855 г., докладывая Шведской академии наук о своих работах, в которых спектр электрической искры между электродами из различных металлов сравнивался со спектром Солнца, Ангстрем писал<sup>10</sup>: «Аналогия между обоими спектрами может считаться более или менее полной, если отвлечься от деталей; в целом эти спектры производят такое впечатление, как если бы один спектр был бы, так сказать, обращением другого. Я убежден поэтому, что объяснение темных линий солнечного спектра в то же время содержит в себе и объяснение светлых линий в электрическом спектре. Это объяснение, впрочем, следует искать либо в интерференции света, либо в способности воздуха воспринимать только определенные колебания»\*).

Как видно, от этих качественных соображений (усугубленных еще ошибочной ссылкой на интерференцию как причину появления темных линий) еще далеко до отчетливого физического доказательства нетривиального факта возникновения фраунгоферовых линий путем обращения эмиссионных линий паров металлов в солнечной атмосфере.

С исторической точки зрения представляет большой интерес приводимое ниже письмо Стокса, адресованное Роско, в ответ на вопрос последнего об отношении Стокса к дискуссии о приоритете открытия спектрального анализа. Вот это письмо\*\*):

«Дорогой Роско!

Когда я думаю о моем участии в истории солнечной химии, то я должен сказать, что это участие равно нулю, так как я никогда ничего не опубликовал по этому предмету. Если же привлекать к истории того или иного вопроса дискуссии, которые человек вел со своими друзьями, то тогда нельзя было бы никакое открытие связывать с именем одного индивидуума.

Я попытаюсь, однако, восстановить в памяти, что именно Томсон (лорд Кельвин.—Э. III.) и я обсуждали о спектральных линиях. Я упомянул ему, что Миллер в Кембридже повторял наблюдение Фраунгофера

\*) Объяснение фраунгоферовых линий как следствие интерференции было самым распространенным заблуждением до появления работ Кирхгофа и Бунзена.—Э. III.

\*\*) Приведено в цитированных на стр. 668 воспоминаниях Роско.

относительно совпадения темных *D*-линий солнечного спектра со светлыми линиями некоторых искусственных пламен, например, пламени спиртовой горелки с фитилем, пропитанным солью. Миллер получил настолько большой спектр, что обе *D*-линии были далеко расставлены и между ними помещалось еще шесть промежуточных линий; его наблюдения были сделаны с величайшей точностью, и все-таки совпадение оказалось безукоризненным. Томсон держался мнения, что такое совпадение не могло быть случайным, и спрашивал меня, что я по этому поводу думаю. Я иллюстрировал свое мнение сравнением из механики с колеблющейся струной, которое я недавно опубликовал в *Philosophical Magazine* в связи с опытами (Фуко\*). Так как я знал, что светлая *D*-линия характерна для соды и уже ничтожного количества этого соединения достаточно для того, чтобы возбудить линию, — я связал появление этой линии с содой. Я сделал поэтому допущение, что в солнечной атмосфере должен содержаться натрий... «Томсон спросил далее, не был ли мне известен другой пример совпадения светлых и темных линий, и я рассказал ему о наблюдении Брюстера относительно совпадения определенных красных линий в спектре калия с группой *A* фраунгоферовых линий... Тогда Томсон сказал со свойственной ему стремительностью: „Ах, в таком случае мы должны установить, какие металлы вызывают светлые линии, совпадающие с темными линиями спектра“ или что-то в этом роде. Я в то время склонен был даже последовать его побуждению, так как я знал, что существуют земные линии, которые (при низком стоянии Солнца), несомненно, возникают в земной атмосфере. Но присутствие металлов в земной атмосфере не вызывает сомнений. Я думал поэтому, что многие линии солнечного спектра могли бы вызываться подобным поглощением в газах солнечной атмосферы.

Идея привести в связь яркие и темные линии с помощью теории обращения принадлежит не мне. Я был очень удивлен, ознакомившись с этой идеей, о которой я услышал впервые в речи Бальфур Стюарта\*\*) в Королевском Обществе, опубликованной впоследствии в *Proc. Roy. Soc.* Работа Стюарта была сделана независимо от Кирхгофа, но была опубликована несколько позднее, однако те же мысли он высказывал уже в двух своих работах, которые были напечатаны в *Edinb. Phil. Trans.* и появились задолго до работы Кирхгофа. Но я эти работы не знал в то время, когда Стюарт произносил свою речь».

Из сказанного видно, что в противоположность открытию солнечного спектра, которое не было подготовлено предшественниками Ньютона, Кирхгоф имел целый ряд выдающихся предшественников. Авторы этих работ были иногда очень близки к открытию. Однако никто из них не сделал решающего шага. Даже Фуко, который в сущности уже наблюдал обращение натриевых линий, не только не дал теоретической интерпретации своим опытам, но и не формулировал с полной отчетливостью вытекавший из них вывод, и не имел смелости определенно утверждать, что присутствие *D*-линий в солнечном спектре свидетельствует о присутствии натрия на Солнце. Он, как мы видели, ограничился туманным выражением надежды на возможность при помощи спектрального анализа

\*) Имеются в виду описанные выше опыты с обращением линий. — Э. Ш.

\*\*) Бальфур Стюарт был профессором физики в так называемом Колледже Оуэна (впоследствии — Манчестерский университет). В конце XIX столетия он был известен в России благодаря переводу его популярного учебника физики, написанного им для серии «Начала науки», первые книжки которой были написаны Роско и Томасом Гексли, знаменитым биологом, другом Дарвина. Эти маленькие книжки в свое время пользовались огромной популярностью. Они были переведены на множество языков, в том числе и на русский, и в России пользовались очень большой популярностью. Бальфур Стюарт был первым учителем физика Дж. Дж. Томсона. См. о нем: J. J. Thomson, *Recollections and Reflections*.

создания химии Солнца и звезд. Вот почему история с полным основанием связала открытие спектрального анализа с именем Кирхгофа, не только теоретически обосновавшего сделанное им в совершенно отчетливой форме открытие обращения *D*-линий натрия, но и распространившего это открытие на целый ряд других металлов и без всяких оговорок сделавшего из этого открытия вывод о присутствии соответствующих элементов на Солнце.

7. В задачу настоящей статьи не входит изложение истории спектрального анализа вплоть до наших дней. Поэтому мы ограничимся лишь кратким упоминанием наиболее важных этапов этой истории после открытия Кирхгофа и Бунзена.

Важнейшими областями применения спектрального анализа до тридцатых годов нашего столетия были исследование состава, физического состояния и движения (принцип Доплера) небесных тел, т. е. астрохимия и астрофизика; а в области земной химии — открытие новых элементов. Одно из самых важных событий в истории спектрального анализа произошло уже в 1868 г., т. е. менее чем через 10 лет после опубликования основной работы Кирхгофа. В августе этого года происходило полное солнечное затмение и французский астроном Жансен<sup>19</sup>, наблюдавший это затмение в Гантуре (Индия), спроектировал с помощью телескопа изображение протуберанца на щель спектроскопа. Посмотрев в спектроскоп, он увидел три ярких линии, т. е. эмиссионный спектр. Отсюда можно было сразу заключить, что протуберанец представляет собой массу раскаленного газа. Однако Жансен этим не ограничился. Воспользовавшись тем фактом, что большая дисперсия сильно ослабляет сплошной фон, а линии оставляет без изменения, Жансен направил на следующий день после затмения спектроскоп на край солнечного диска и увидел те же три линии протуберанца, которые он наблюдал накануне во время затмения.

То же открытие независимо от Жансена было сделано Локьером<sup>20</sup> в середине октября 1868 г.: при помощи спектроскопа большой дисперсии он увидел без всякого затмения три линии протуберанцев на краю солнечного диска. Локьер сделал свое открытие не случайно. Он был убежден в том, что на краю солнечного диска можно увидеть эмиссионные линии солнечной атмосферы. В течение нескольких лет он пытался увидеть это обращение линий, но безуспешно из-за недостаточной дисперсии своего прибора. Только в середине октября 1868 г. он получил спектроскоп удовлетворительной дисперсии и через несколько дней, а именно 20 октября, направив свой спектроскоп на Солнце, увидел яркие линии без всякого затмения. О том, что Жансен во время полного затмения наблюдал эмиссионные линии протуберанцев, Локьер знал, но ему было неизвестно, что Жансену удалось наблюдать те же линии вне затмения: письмо Жансена, излагавшее подробности его наблюдений, шло из далекой Индии очень долго и, датированное 19 августа, пришло в Парижскую академию только 24 октября. В тот же день, несколькими часами раньше, пришло письмо Локьера.

Французская академия сразу высоко оценила значение открытия Локьера и Жансена как открытие пути для проникновения в тайну солнечной атмосферы. В ознаменование важности этого открытия и замечательного совпадения наблюдений обоих ученых, академия распорядилась выбить медаль с изображениями Локьера и Жансена.

Локьер не ограничился констатацией возможности наблюдений протуберанцев и верхнего слоя солнечной атмосферы вне затмений. Перемещая относительно щели изображение Солнца и отмечая при этом форму спектральной линии, он мог даже наметить форму протуберанца — нечто вроде прообраза современного спектрогелиографа. Что касается отожде-





РОБЕРТ БУНЗЕН  
(1811—1899)



ствления наблюдаемых линий, то две из трех линий совпадали с фраунгоферовыми линиями *C* и *F* и принадлежали водороду, третья, желтая линия, отличалась по положению от обеих натриевых линий и принадлежала неизвестному на земле веществу, которое Локьер позднее назвал гелием<sup>20-21</sup>. Полное значение этого великого открытия было понято только через 27 лет, когда Рамзай открыл гелий на земле.

Локьер был не только выдающимся наблюдателем, но и необычайно энергичным исследователем. Будучи астрофизиком, он отчетливо понимал необходимость лабораторных исследований земных спектров в разнообразнейших условиях с тем, чтобы полученные знания позволили расшифровать по спектрам физические условия на Солнце. Ему принадлежат исследования влияния давления на спектральные линии, влияния температуры и других условий в пламени или в дуге на возбуждение спектральных линий и многие другие. В частности, он впервые начал правильно применять принцип Доплера к изучению радиальных движений в астрономии. В связи с этим необходимо напомнить, что классическая работа по проверке принципа Доплера при помощи остроумных лабораторных экспериментов была выполнена выдающимся русским астрофизиком А. А. Белополюским.

К числу важнейших проблем, ставших на очередь после работ Кирхгофа и Бунзена, принадлежала проблема установления точных значений абсолютных длин волн. Первые измерения длин волн фраунгоферовых линий были сделаны самим Фраунгофером при помощи изготовленной им дифракционной решетки.

После Фраунгера решетки начал изготавливать Ф. А. Ноберт, механик, живший в Барте—маленьком городке Померании. Ноберту удалось делать решетки с 400 штрихами на миллиметр. Однако качество их было низким. Фактически нельзя было получить с этими решетками значения длин волн с большей точностью, нежели получил Фраунгофер.

Выдающееся значение для развития спектроскопии имели работы Роулэнда<sup>27</sup>, которому удалось при помощи построенной им делительной машины делать весьма совершенные дифракционные решетки. Вот что пишет по этому поводу Кайзер, который специально изучал машину Роулэнда и, по-видимому, дал наиболее полное описание ее: «1882 годом начинается новый период спектрального анализа благодаря работе Г. А. Роулэнда. Ему удалось по новому принципу изготовить практически лишенный ошибок винт и при его помощи построить делительную машину для оптических решеток, которая далеко превзошла все достигнутое в этой области до сих пор. Удалось нарезать до 43 000 линий на английском дюйме, т. е. 1720 линий на миллиметр. Но для практических целей это число оказалось слишком большим, так что машина была использована для нанесения 14 438 штрихов на дюйме. Позднее Роулэнд изобрел различные усовершенствования и построил еще две машины на 20 000 и соответственно 16 000 штрихов или аликвотную часть этих чисел на дюйм.

Главная заслуга Роулэнда состояла в том, что он стал изготавливать решетки не только на плоских поверхностях, как это исключительно делалось до него, но также и на сферически вогнутых поверхностях; нанесенные таким образом решетки соединяли действие решетки с действием вогнутого зеркала, т. е. они отбрасывали от светящейся точки реальные спектры без каких бы то ни было линз. Эти решетки с более чем 100 000 штрихов на поверхности дали спектроскописту средство получать спектры с такой дисперсией и резкостью, о какой до того не приходилось и мечтать. Например, расчет показывает, что с самой большой решеткой Роулэнда в области *D*-линий получится такое разрешение, для осуществления которого с призмами их надо было бы поставить друг за другом такое

количество, что толщина оснований призм составила бы 126 см. Главное преимущество вогнутых решеток состояло в том, что они избавляли от необходимости пользоваться линзами: спектроскоп состоит просто из щели, решетки и фотопластинки. Тем самым освобождаются от хроматической и сферической аберрации линз и, прежде всего — от их абсорбции, которая долгое время препятствовала продвижению в ультрафиолет.

Что касается проблемы установления точных длин волн, то наибольшее значение на многие последующие годы имела работа Ангстрема<sup>25</sup> о солнечном спектре. Ангстрем измерил при помощи решетки Ноберта абсолютные длины волн 80 наиболее сильных фраунгоферовых линий, распределенных максимально равномерно по всему спектру. Длины волн промежуточных линий определялись путем микрометрического измерения. В результате было создано изображение спектра солнца с 1000 линий, которые были сравнены с длинами волн земных элементов. Эта работа, выполненная Ангстремом, отчасти в сотрудничестве с Таленом, принадлежит к числу классических измерительных работ, и потому имя Ангстрема по справедливости увековечено в названии спектроскопической единицы длины.

Результаты работы Ангстрема были превзойдены только Роулэндом<sup>28</sup>, сфотографировавшим солнечный спектр с помощью своей вогнутой решетки, а затем сфотографировавшим и промерившим по фотопластинкам линии дуговых спектров почти всех элементов.

8. В течение первых десятилетий после работы Кирхгофа и Бунзена спектральный анализ приобрел наиболее обширные и плодотворные применения в астрономии. В области земной химии применения спектрального анализа вплоть до двадцатых годов XX столетия были крайне ограничены.

Как наиболее важное применение спектрального анализа, следует напомнить его роль в открытии новых элементов. Помимо открытых Кирхгофом и Бунзеном щелочных металлов цезия и рубидия и помимо до сих пор поражающего воображение открытия гелия, спектральный анализ был использован при открытии всех новых элементов, в частности — предсказанных Менделеевым — галлия и германия. Причина ограниченности применений спектрального анализа в земной химии состояла не в недостатке экспериментальных средств, но в отсутствии теоретической базы для понимания происхождения спектров и связанного с этим — отсутствием критериев для ясного различения атомных и молекулярных спектров, спектров нейтральных и ионизированных атомов, связи между спектрами и периодической системой элементов и т. п.

Теоретические представления о природе и происхождении спектров развивались медленно, что, как мы теперь понимаем, было естественным следствием непригодности классических представлений для создания теории спектров. Решающим этапом было открытие эмпирических закономерностей, связывающих спектральные линии данного атома. Первый конкретный результат в этом направлении был получен Бальмером в 1881 г.<sup>29</sup> Как известно, Бальмер показал, что длины волн четырех видимых линий водородного спектра с поразительной точностью представляются формулой

$$\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 4}, \quad n = 3, 4, 5, 6.$$

Приблизительно около того же времени отысканием закономерностей в спектрах занимался Ридберг<sup>30</sup>. Здесь необходимо отметить, что для Ридберга эта работа не была просто игрой с числовыми закономерностями.

\*) Из работ, посвященных применению спектрального анализа, следует особенно упомянуть работы французского химика Лекок де Буабодрана<sup>23</sup>.

Мало известно, что интерес к спектроскопии и к спектральным закономерностям у Ридберга вытекал из его интереса к периодической системе элементов. Вот, что он писал по этому поводу: «Благодаря открытию Менделеевым периодической системы элементов появился новый исходный пункт для соответствующих работ, и однако этим редко пользуются. Для того чтобы по крайней мере сдвинуть с места подобные исследования, я попытался в предыдущей работе установить с несколько большей точностью периодическое соотношение между удельными весами и атомными весами. Я нашел, что это соотношение можно приближенно представить синусоидальным рядом с переменными коэффициентами... Идя дальше, приходим к весьма вероятному допущению, что сцепление, адгезия и химическое сродство по существу должны сводиться к периодическим движениям атомов. Поэтому возникала задача вообще исследовать периодические движения и так как спектры химических элементов основаны на таких движениях, мы приходим в область спектрального анализа. Хотя мы и не знаем, являются ли эти периодические движения теми самыми, которые мы изучали вначале, исследование этих колебаний должно дать нам, во всяком случае, ценные познания о свойствах атомов и приблизить нас к нашей цели в большей степени, нежели изучение каких-либо других физических свойств».

Выдающееся значение работы Ридберга для спектроскопии, а через нее и для всей квантовой механики, обусловлено тем, что, руководимый блестящей интуицией, Ридберг начал искать закономерности не длин волн, как это сделал Бальмер, но для обратных длин волн, т. е. для волновых чисел  $\frac{1}{\lambda} = \nu$ . На эту счастливую идею Ридберга навело открытие постоянных разностей  $\Delta\nu$  в дублетах и триплетах. Обратив внимание на закономерно убывающие разности частот и интенсивности в незадолго до того открытых спектральных сериях, Ридберг попытался представить каждую серию в виде

$$\nu = a - \varphi(n + \alpha), \quad (1)$$

где  $a$  — постоянная,  $n$  — целое число, а  $\varphi$  — некоторая функция, обладающая тем свойством, что при  $n \rightarrow \infty$   $\varphi \rightarrow 0$ . Таким образом,  $a$  есть выраженный в  $\text{см}^{-1}$  предел серии, а  $\varphi$  — переменный член, убывающий при возрастании  $n$ . Испытав различные выражения для  $\varphi$ , Ридберг пришел к заключению, что наилучший результат получается при выборе функции

$$\varphi(n + \alpha) = \frac{R}{(n + \alpha)^2}. \quad (2)$$

Дальнейший анализ показал, что и постоянная  $a$  в формуле (1) может быть представлена в виде

$$a = \frac{R}{(n_1 + \alpha_1)^2}.$$

Так что формула Ридберга приобретает общий вид

$$\nu = \frac{R}{(n_1 + \alpha_1)^2} - \frac{R}{(n_2 + \alpha_2)^2} \quad (3)$$

где  $n_1$  — постоянное для данной серии целое число.

Очевидно, что и формула Бальмера может быть легко приведена к виду

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{R}{2^2} - \frac{R}{n^2}, \quad (4)$$

т. е. может рассматриваться как частный случай формулы Ридберга, имеющий место для простейшего атома — атома водорода.

Следующий шаг был сделан Ритцем, установившим так называемый комбинационный принцип, в силу которого любая частота в спектре может быть представлена в виде

$$\nu = T_k - T_n, \quad (5)$$

где  $T_1, T_2, \dots, T_k, \dots, T_n$  — характеристная для данного атома система чисел — спектральных термов.

Все значение этого принципа впервые понял Н. Бор, усмотревший в нем основной закон квантовой механики атома и отождествивший систему термов с системой энергетических уровней атома таким образом, что каждый уровень энергии равен соответствующему спектральному терму, умноженному на  $hc$  и взятому с обратным знаком. В качестве простейшего следствия для спектроскопии отсюда сразу получилось объяснение того казавшегося непонятным факта, что только линии одной — а именно главной серии — могут наблюдаться также и в абсорбции, т. е. способны к обращению. В самом деле, этот факт является непосредственным следствием того, что постоянный терм в главной серии, соответствующий конечному состоянию при эмиссии и начальному — при абсорбции, представляет энергию атома в низшем, невозбужденном состоянии. Отсюда же следовало, что постоянный терм главной серии должен быть равен энергии ионизации атома — утверждение, нашедшее прямое экспериментальное подтверждение в опытах с критическими потенциалами (известные опыты Франка и Герца, Дэвиса и Гаучера и др.).

Одним из самых блестящих следствий элементарной теории Бора было решение загадки так называемой серии Пикеринга, которая наблюдается в спектрах некоторых звезд. Эта серия приписывалась водороду, находящемуся на звездах в каком-то особом состоянии. Но Бор предсказал — и опыты Пашена подтвердили это предсказание, — что серия Пикеринга должна принадлежать не водороду, а однократно ионизированному гелию.

Эти открытия послужили основой для решения многих запутанных спектроскопических проблем. Непонятные до того особенности спектров, наблюдаемых при интенсивных искровых разрядах, получили простое и естественное объяснение в различии спектров нейтральных и однократно ионизированных атомов.

Наряду с этим получила законченное развитие и теория спектров двухатомных молекул, также объяснившая особенности спектров в газообразном состоянии.

Все эти и многие другие результаты спектроскопии, получившей мощный импульс со стороны блестящего развития квантовой механики, в свою очередь положили начало новому этапу в развитии спектрального анализа как одного из важнейших аналитических методов. Спектральный анализ, принесший в начале своего развития во второй половине прошлого столетия столько достоверных сведений относительно химии и физики небесных объектов и тем самым безгранично расширивший наши знания о вселенной, стал в наши дни необходимым орудием физика и химика в исследовании строения материи и в производстве быстрых и точных химических анализов. В самом деле, число анализов, ежегодно выполняемых по спектрам в заводских лабораториях, в геологических экспедициях и в научно-исследовательских институтах самых разнообразных специальностей, исчисляется миллионами. Но это современное развитие спектрального анализа, в котором важную роль сыграли работы также и советских ученых, лежит вне рамок настоящей статьи.

В текущем году, через 100 лет после появления классической работы Кирхгофа и Бунзена, положившей начало интенсивному развитию и применению спектрального анализа, мы с благодарностью вспоминаем имена его основателей и пионеров.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

Наибольшее количество сведений по истории спектроскопии можно получить в шеститомной энциклопедии спектроскопии: Н. К а у с е г, Handbuch der Spektroskopie, 13—de I—VI. Leipzig, 1900—1910. В этом монументальном труде имеется краткий очерк истории спектроскопии (т. I, стр. 3—128), доведенный до конца девятых годов XIX столетия, и, кроме того, во всех шести томах самым подробным образом излагаются все наиболее важные работы. К сожалению, весь труд в настоящее время имеет практически только исторический интерес.

1. N e w t o n, Opticks: or a Treatise of the Reflections, Refractions, Inflections and Colours of Light, London, 1704. (Третье издание, с которого был сделан русский перевод С. И. Вавиловым, вышло в 1724 г.) Русский перевод С. И. Вавилова выходил дважды: в 1927 г. и в 1954 г.
2. W. H e r s h e l, Experiments on the Refrangibility of the invisible rays of the Sun.—Phil. Trans. 1800, II, pp. 284—292.
3. W. H e r s h e l, Experiments on the solar and on the terrestrial rays that occasion heat; with a comparative view of the laws to which light and heat, or rather the rays which occasion them, are subject, in order to determine whether they are the same or different.—Phil. Trans. 1800, II, pp. 293—326; III, pp. 437—538.
4. J. W. R i t t e r, Versuche über das Sonnenlicht.—Gilberts Annalen 12, pp. 409—415 (1803)
5. W. H. W o l l a s t o n, A method of examining refractive and dispersive powers by prismatic reflection.—Phil. Trans. II, pp. 365—380.
6. J. F r a u n h o f e r, Bestimmung des Brechungs- und Farbzersteuungs vermögens verschiedener Glassorten in Bezug auf die Vervollkommung achromatischer Fernröhre.—Denkschr. d. Münch. Akad. d. Wiss. 5, pp. 193—226 (1817).
7. J. F r a u n h o f e r, Neue Modifikation des Lichtes durch gegenseitige einwirkung und Beugung der Strahlen und Gesetze derselben.—Denkschrift der K. Akademie zu München 8, pp. 1—76 (1821—1822).
8. H. F. T a l b o t, Facts Relating to Optical Science, № 1, Phil. Mag. (3) 4, pp. 112—114 (1835).
- 8a. W. S w a n, On the prismatic Spectra of flames of compounds of carbon and hydrogen.—Edinb. Trans. 21, III, pp. 411 (1857).
9. L. F o u c a u l t, Note sur la lumière de l'arc voltaïque, Ann. de chim. et de phys. (3) 68, pp. 476—478 (1849).
10. A. J. A n g s t r ö m, Optische Untersuchungen. Pogg. Ann. 94, pp. 141—165 (1855).
11. G. K i r c h h o f f, Ueber die Fraunhoferschen Linien.—Monatsber. d. Berliner Akad. 1859, pp. 662—665; Pogg. Ann. 109, pp. 148—150 (1860).
12. G. K i r c h h o f f, Ueber den Zusammenhang zwischen Emission und Absorption von Licht und Wärme.—Monatsber. d. Berl. Akad. d. Wissensch. 1859, pp. 783—787.
13. G. K i r c h h o f f und R. B u n s e n, Chemische Analyse durch Spektralbeobachtungen.—Pogg. Ann. 110, pp. 160—189 (1860.)
14. G. K i r c h h o f f und R. B u n s e n, Chemische Analyse durch Spektralbeobachtungen.—Pogg. Ann. 113, pp. 337—381 (1860).
15. G. K i r c h h o f f, Untersuchungen über das Sonnenspektrum und Spektren der chemischen Elemente.—Abhandl. Berlin Akad. 1861, pp. 63—95; 1862, pp. 227—240; 1863; pp. 225—240.
16. G. K i r c h h o f f, Zur Geschichte der Spektralanalyse und der Analyse der Sonnenatmosphäre.—Pogg. Ann. 118, pp. 94—111 (1863).
17. W. T h o m s o n, Physical Consideration regarding to the possible age of the Sun's heat.—Phil. Mag. (4) 23, pp. 158—160 (1862).
18. C. H. M o r r e n, Sur l'analyse spectrale, Cosmos 19, pp. 557—560 (1861).
19. J. J a n s s e n, Indication de quequesun des résultats obtenus a Gunttoor pendant l'eclipse du mois d'aout dernier, et à la suite de cette eclipse, C. R. 67, pp. 838—839 (1868).
20. J. N. L o c k y e r, Notice of an observation of the Spectrum of a solar prominence.—Proc. Roy. Soc. London, 17, pp. 91—92 (1868).
21. J. N. L o c k y e r, Spectroscopic Observations of the Sun.—Phil. Trans. 159, pp. 425—444 (1869).
22. В. К е е з о м, Гелий, ИЖ, 1949, гл. I, стр. 11—33.

23. Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux, Paris, Ganthier—Villars 1874.
  24. H. A. Rowland, Preliminary notice of the results accomplished to the manufacture and theory of gratings for optical purposes.—Phil. Mag. (5) 13, pp. 469—474 (1882).
  25. A. J. Ångström, Ueber Fraunhoferschen Linien im Sonneuspektrum.—Pogg. Ann. 117, pp. 290—302 (1862).
  26. A. J. Ångström, Recherches sur le spectre normal du soleil, Upsala, 1868.
  27. H. A. Rowland, Photographic Map of the Normal Solar Spectrum, John Hopkin's press.—Baltimore 1887 a. 1888.
  28. H. A. Rowland, Preliminary Table of the Solar Spectrum Wavelengths, Astrophys. Journ. 1—6 (1895—1898).
  29. J. J. Balmer, Notiz über die Spektrallinien des Wasserstoffs.—Wied. Ann. 25, pp. 80—87 (1885).
  30. J. R. Rydberg, Recherches sur la constitution des Spectres d'émission des éléments chimiques. —Kongl. Svenska Vetensk. Akad. Handling 23, № 11, pp. 155 (1890) (Отдельным изданием в серии Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, № 196, Leipzig, 1922).
  31. Niels Bohr, Rydberg's Discovery of the Spectral Laws.—Lunds Univ. årsskr, 1954, № 21, pp. 15—21.
  32. Нильс Бор, Три статьи о спектрах и строении атомов, М., 1922.
  33. А. Зоммерфельд, Строение атома и спектры, т. I, М., Гостехиздат, 1957.
-