

ИЗ ИСТОРИИ ФИЗИКИ

Диаграммы Гротриана

С.Г. Раутиан, А.С. Яценко

PACS numbers: 01.65. + g, 32.30.-r

Исполнилось 70 лет со времени выхода в свет известной книги В. Гротриана "Графическое представление спектров атомов и ионов с одним, двумя и тремя валентными электронами" [1], сыгравшей завидную роль в атомной спектроскопии и квантовой механике атомных систем. Диаграммы Гротриана стали привычным и неизменным элементом профессионального языка физика и химика, и сейчас трудно представить, как можно было бы обойтись без них. А между тем, после провозглашения Н. Бором [2] квантовых постулатов в 1913 г. прошло немного-немало 15 лет до выхода в свет нашего "юбиляра", и столь большому сроку есть свое объяснение, связанное, разумеется, с коренной перестройкой физических представлений в физике.

К 1913 г. спектроскопия накопила обширный фактический материал о частотах спектральных линий в излучении и поглощении. Подводя итоги "... 60 лет работы, выразившейся в пятнадцати тысячах исследований", Д.С. Рождественский в 1915 г. писал: "Все элементы получили свою характеристику в списках спектральных линий, ..., списки эти почти исчерпаны, длины волн измерены иногда с поразжающей точностью ..., установлены эмпирические зависимости между длинами волн спектральных линий" [3].

Частоты линий также с "поражающей точностью" подчиняются формуле Ридберга

$$\nu_{21} = T_2(n_2) - T_1(n_1), \quad T(n) = \frac{R}{(n + \alpha + \beta/n^2)^2}, \quad (1)$$

где n — целое число, R , α и β — постоянные. Величина $T(n)$ получила название "спектральный терм", а потом, когда этимология слова забылась, — просто "терм" (от английского term — член, слагаемое). Н. Бор связал терм с энергией стационарного состояния атома, а соотношению (1) придал смысл закона сохранения энергии при радиационном переходе атома из одного стационарного состояния в другое.

При изучении спектров термы имеют гораздо большее значение, чем спектральные линии, поскольку последние можно рассчитать с помощью термов. Многообразие линий значительно богаче, чем сравнительно простое многообразие термов, которое собственно и отражает индивидуальные особенности того или иного атома. Однако извлечь спектральные серии (1) из таблиц частот линий чрезвычайно сложно. В обзоре [4] Г.С. Ландсберг в этой связи пишет: «Недаром Пашен говорит, что безнадежно пытаться найти серию, рассматривая таблицы спектров, "если только не быть Ридбергом"». И вот здесь существенную роль сыграли графические методы анализа.

Известно, что в классической физике весьма популярны графики, показывающие самые разные зависимости, например, зависимость потенциальной энергии взаимодействия от расстояния $U(x)$. Глаз мгновенно схватывает особенности графика, и для формирования качественной физической картины это часто бывает полезнее, чем анализ явного выражения для $U(x)$. Недаром установились термины (а словарный состав языка всегда отражает существо дела!) "потенциальная яма", "потенциальный барьер", "точка поворота" и т.д., явно навязанные геометрическими образами.

Вполне аналогичную познавательную роль сыграли графические построения в атомной спектроскопии. Однако ввиду необычности, непривычности квантовых законов, дискретного характера величин эволюция графической версии термов оказалась непростой. Еще Н. Бор предложил графическое изображение стационарных состояний, показанное на рис. 1 (воспроизведен из [2], n и k — главное и орбитальное квантовые числа). Здесь энергетической осью служит ось абсцисс, и в этом своя логика, ибо энергия представлялась основной независимой переменной, которая задает все остальное. Точки в качестве символов стационарных состояний сменились затем короткими отрезками прямых, изменилось и направление оси, в котором энергия увеличивалась. Несколько иные графические образы применялись в петербургской школе спектроскопистов. В статье [5] Д.С. Рождественский пишет: "Для того, чтобы было легче разбираться и держать в памяти все многообразие возможных внутриатомных процессов, удобно представлять схематически систему спектральных линий в следующем виде" и ссылается на рисунок со схемой переходов между состояниями Na (рис. 2). На этой схеме основное внимание обращено на переходы между

Яценко А.С. Институт автоматики и электрометрии СО РАН
Тел. (383-2) 39-92-56; Факс (383-2) 33-38-63
E-mail: uv-laser@iae-physics.nsk.su

Раутиан С.Г. Институт автоматики и электрометрии СО РАН
Тел. (383-2) 33-37-75; Факс (383-2) 33-38-63
E-mail: fractal@iae.nsk.su

Статья поступила 24 марта 1998 г.

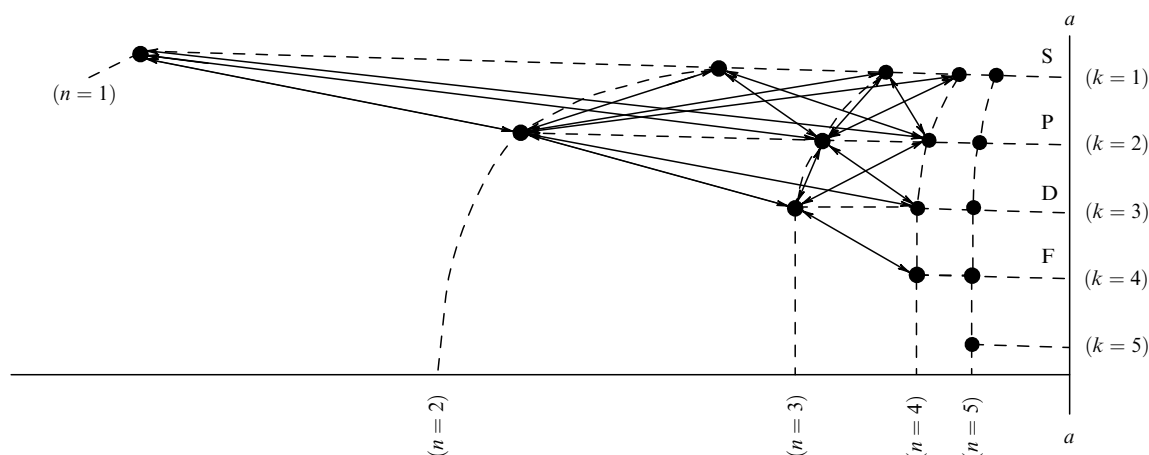


Рис. 1. Схема термов и образования серийного спектра натрия по Н. Бору [2].

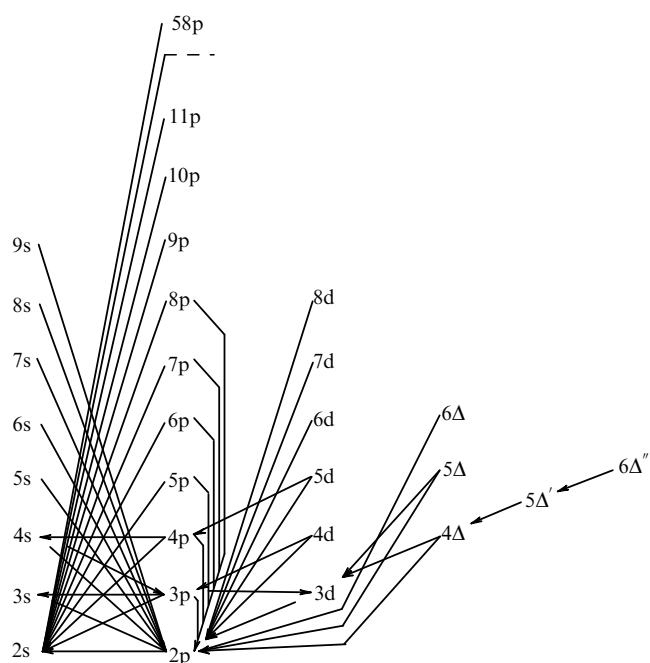


Рис. 2. Схема термов и переходов для натрия по Д.С. Рождественскому [5].

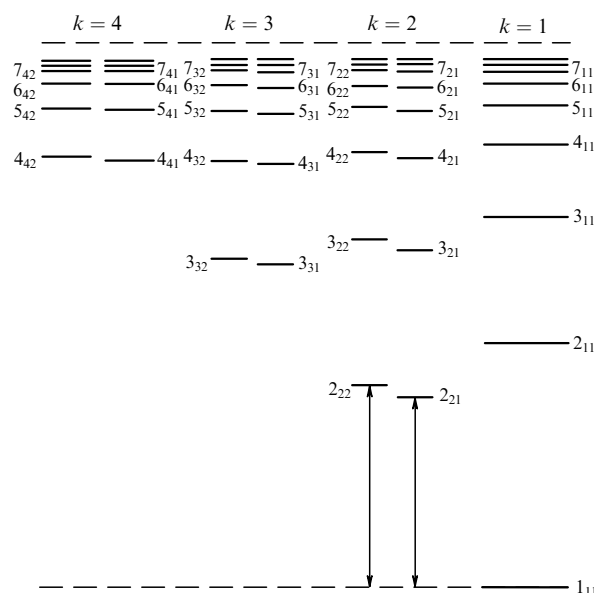


Рис. 3. Схема уровней натрия из [6] (символ n_{kj} обозначает: n — главное квантовое число, k — орбитальное квантовое число, $j = 1, 2, \dots$ — компоненты мультиплета).

состояниями, а их взаимное расположение по шкале энергий (вертикальная ось) отражено только в последовательности состояний и вычерчено без соблюдения масштаба.

В высшей степени удачный и потому решающий шаг был сделан В. Гротрианом в 1924 г. [6]. В каком-то смысле он объединил схемы Н. Бора и Д.С. Рождественского. Энергетическая ось была окончательно направлена вверх, а пространство вдоль горизонтальной оси отдано под классификацию состояний по орбитальным и спиновым квантовым числам, как это показано на рис. 3 из [6]. Вертикальное направление оси энергии В. Гротриан, несомненно, ассоциировал с земным притяжением и с изменением энергии в поле тяжести. Характерны следующие выдержки из [6]: "... уровни энергии атомов, между которыми происходят квантовые скачки, могут быть расположены в отдельные ряды, которые мы назовем энергетическими лестницами. Однако расстоя-

ния между ступенями каждой такой лестницы не равны друг другу, как в обыкновенной лестнице, а все больше и больше убывают по мере подъема вверх". В случае мультиплетных спектров "каждая ступень распадается на несколько близких ступеней". Характеристики мультиплетов, оказавшиеся чрезвычайно плодотворными при анализе сложных спектров, также располагаются в диаграммах Гротриана по горизонтальной оси. После статьи [6] появилась книга [1], где были стандартизованы последовательности изображения квантовых состояний и собрана воедино информация о состояниях и спектрах 23 атомов и 48 ионов различной кратности. Очень важно, что на диаграммах в [1] оптически разрешенные переходы отмечены линиями, толщина которых увеличивалась с ростом интенсивности линий и на которых проставлены значения соответствующих длин волн. В итоге диаграмма, помещенная на одной странице, дает подробную информацию в наглядной форме, удобной

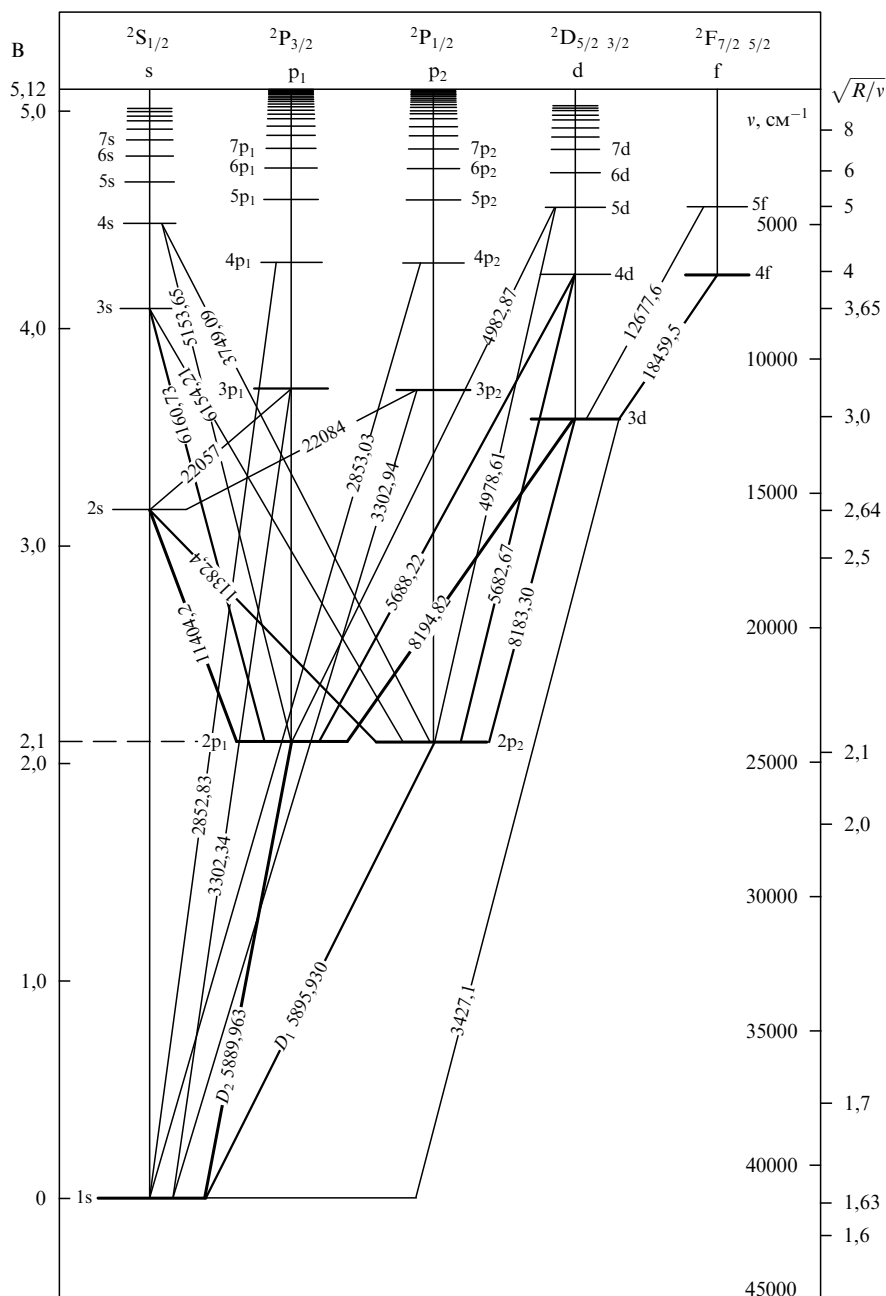


Рис. 4. Диаграммы Гротриана уровней и переходов для натрия [1].

для размышления и обработки. Сравнение рис. 1–3 с рис. 4, на котором изображена диаграмма для Na из [1] со схемой уровней и переходами между ними, наглядно демонстрирует прогресс, достигнутый В. Гротрианом в [1]. В тех случаях, когда не анализируются переходы и все внимание необходимо сосредоточить на энергетических уровнях, Гротриан применяет изображение состояний в виде кружков (рис. 5 [1]), как это предложил Н. Бор.

Диаграммы Гротриана были сразу оценены и восприняты спектроскопистами и широко применяются в полном или частичном виде в журнальной, монографической и учебной литературе. Можно отметить, например, книги М. Борна ([7], 1933 г.), Г. Бете ([8], 1933 г.), С.Э. Фриша ([9], 1934 г.), Е. Кондона и Г. Шортли ([10], 1935 г.), Г. Герцберга ([11], 1944 г.), И.И. Соболевмана ([12], 1963 г.) и многие более поздние издания. Вместе с

тем, примечателен тот факт, что в курсах квантовой механики диаграммы Гротриана не применяются, и мы не нашли исключения из этого правила, начиная с курсов П.А.М. Дирака [13], А. Марха [14] и В.М. Фока [15] начала тридцатых годов и кончая многочисленными современными учебниками, в том числе курсом Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшица [16]. По-видимому, в подобных курсах теория атома излагается как иллюстрация к общей квантовой механике, и диаграммы Гротриана оказываются отягощенными информацией, избыточной с точки зрения высокой науки. Этот факт, несомненно, свидетельствует о селективной, практической направленности системы Гротриана, ее ориентированности на углубленные исследования конкретных атомов и ионов.

В. Гротриан составил и опубликовал в [1] диаграммы для элементов I, II и III групп таблицы Менделеева, т.е.

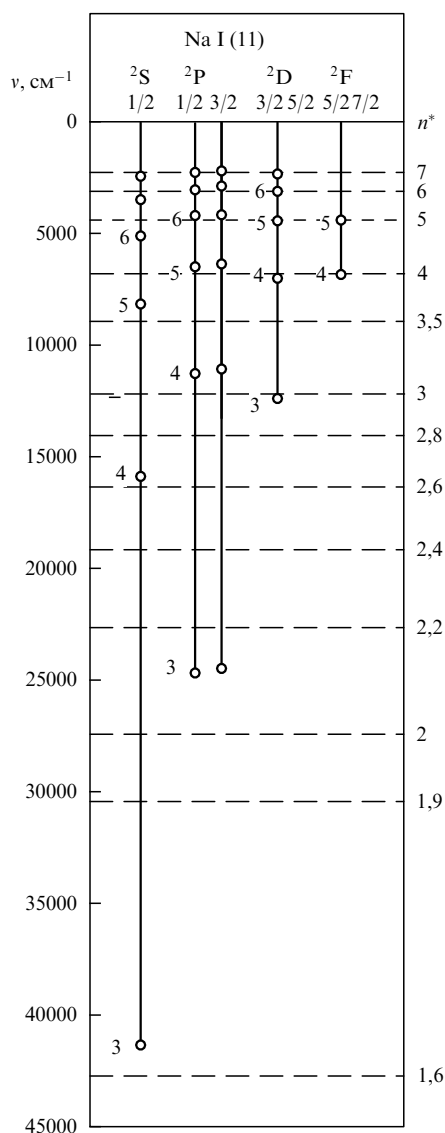


Рис. 5. Схема энергетических уровней натрия [1]. Горизонтальные штриховые линии указывают положение водородоподобных уровней для эффективных квантовых чисел n^* .

для атомов, электронная структура которых была достаточно подробно изучена к 1928 г. Дальнейший прогресс спектроскопии и физики атомов потребовал дополнить приводимые характеристики: кроме термов, указывать электронные конфигурации и состояние атомного остатка. Особенно полно это выразилось при описании электронной структуры и спектров редкоземельных [17, 18] и трансурановых элементов [19–21]. Колоссальное расширение научных и прикладных спектроскопических задач, произошедшее за истекшие 70 лет, побудило разработку диаграмм Гротриана для всех химических элементов и их ионов [22, 23], а также публикацию диаграмм, представляющих специальный интерес, например, с точки зрения астрофизики [24], вакуумного ультрафиолета [25]. Опыт построения диаграмм атомных систем оказался полезным и по отношению к форме изложения спектроскопической информации о двухатомных молекулах [26].

Вне всякого сомнения, идеи В. Гротриана о графических методах изображения состояний атомов и ионов будут жить, пока жива физика.

Список литературы

1. Grottrian W *Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen mit ein, zwei und drei Valenzelektronen* (Berlin: J. Springer, 1928) Bd. 2
2. Бор Н *Три статьи о спектрах и строении атомов* (М.: Пр.: Госиздат, 1923)
3. Рождественский Д С "Простые соотношения в спектрах щелочных металлов", в сб. *Работы по аномальной дисперсии в парах металлов* (Под ред. С.Э. Фриша) (М.: Изд. АН СССР, 1951) с. 145
4. Ландсберг Г С "Спектральные формулы и их графическое изображение" *УФН* 5 370 (1925)
5. Рождественский Д С "Значение спектральных серий" *ЖРФХО* 53 1 (1921) [см. также *Избранные труды* (М.: Л.: Наука, 1964) с. 66]
6. Grottrian W *Naturwissenschaften* 12 945 (1924) [Гротриан В *Методы анализа сложных спектров, в частности, спектра железа* *УФН* 5 (3) 186 (1925)]
7. Born M *Moderne Physik* (Berlin: Verlag von Julius Springer, 1933) [Борн М *Современная физика* (Л.: М.: ОНТИ, 1935)]
8. Bethe H *Quantenmechanik der Ein- und Zwei-Elektronenprobleme* (Handbuch der Physik, Bd. 24, Tl. 1) (Berlin: Springer, 1933) [Бете Г *Квантовая механика простейших систем* (Л.: М.: Гостехиздат, 1935)]
9. Фриш С Э *Атомные спектры* (Л.: М.: Гостехиздат, 1933)
10. Condon E U, Shortley G H *The theory of atomic spectra* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1935) [Кондон Е, Шортли Г *Теория атомных спектров* (М.: ИЛ, 1949)]
11. Herzberg G *Atomic Spectra and Atomic Structure* (New York: Dover Publ., 1944) [Герцберг Г *Атомные спектры и строение атомов* (М.: ИЛ, 1948)]
12. Собельман И И *Введение в теорию атомных спектров* (М.: Физматгиз, 1963)
13. Dirac P A M *The Principles of Quantum Mechanics* (Oxford: Clarendon Press, 1930) [Дирак П А М *Основы квантовой механики* (М.: Л.: ОНТИ Гостехиздат, 1932)]
14. March A *Die Grundlagen der Quantenmechanik* (Leipzig: Verlag von Johan Ambrosius Barth, 1931) [Марх А *Основы квантовой механики* (М.: Л.: Гостехиздат, 1933)]
15. Фок В А *Начала квантовой механики* (Сер. книг по спектроскопии, Т. 1) (Л.: Изд. ГОИ, 1932)
16. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Квантовая механика* (М.: Наука, 1974)
17. Martin W C, Zalubas R, Hagan L *Atomic Energy Levels – The Rare-Earth Elements* (U.S., NBS, National Standard Reference Data Series, NSRDS-NBS 60) (Washington: NBS, Supt. Docs., U.S. Govt. Print. Off., 1978)
18. Стриганов А Р, Препринт ИАЭ-2965 (М., 1978)
19. Fred M, Tomkins F S J *J. Opt. Soc. Am.* 47 1076 (1957)
20. Стриганов А Р, Лобиков Е А *Эмиссионные спектры и энергетические уровни нейтрального атома и первого иона кюрия* (М.: Энергоатомиздат, 1991)
21. Zalubas R J. *Res. NBS A* 80 (2) 221 (1976)
22. Яценко А С *Диаграммы Гротриана нейтральных атомов* (Новосибирск: Наука, 1993); *Диаграммы Гротриана однократных ионов* (Новосибирск: Наука, 1996)
23. Bashkin S, Stoner J O (Jr) *Atomic Energy Levels and Grottrian Diagrams Vols 1–5* (Amsterdam: North-Holland Publ. Co, 1975–1992)
24. Moore Ch E, Merrill P W *Partial Grottrian Diagrams of Astrophysical Interest* (U.S., NBS, National Standard Reference Data Series, NSRDS-NBS 23) (Washington: NBS, Supt. Docs., U.S. Govt. Print. Off., 1968)
25. Yokosawa M et al. *Grottrian Charts of Neutral and Singly Ionized Rare Gases in a Vacuum UV-region* (NHK Laboratories, Ser. 183) (Tokyo: NHK Laboratories note, 1974)
26. Смирнов Б М, Яценко А С *Димеры* (Новосибирск: Наука, 1997)