

## ИЗОТОПИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В АТОМНЫХ СПЕКТРАХ

*А. Р. Стриганов и Ю. П. Донцов*

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Первые попытки обнаружить изотопическую структуру в линейчатом спектре были предприняты рядом исследователей сразу же после открытия изотопии радиоактивных (Содди, 1910 г.) и нерадиоактивных (Дж. Томсон, 1912 г.) элементов. Однако до 1918 г. не было опубликовано никаких измерений в этом направлении. Первые экспериментальные данные по измерению изотопического смещения в линейчатом спектре принадлежат Аронбергу<sup>212</sup>, который нашёл эффект, сравнивая спектры двух проб свинца различного происхождения. Он обнаружил, что длина волны линии Pb 4057,8 Å в спектре обычного свинца на 0,0043 Å меньше по сравнению с длиной волны этой же линии в спектре свинца, являющегося продуктом радиоактивного распада. Однако он не имел возможности наблюдать полную структуру линии, что объясняется большим уширением спектральных линий в его источнике света, а также недостаточно высокой разрешающей способностью интерферометра.

Начиная с 1919 г. широкий размах получили масс-спектрографические исследования изотопного состава нерадиоактивных элементов. Работы Астона, Дж. Томсона, Демпстера, Нира и многих других исследователей позволили к 1935 г. проанализировать в основном почти все элементы периодической таблицы Менделеева, известные к тому времени. Вполне естественно, что в этот период времени внимание ряда спектроскопистов было сконцентрировано на исследованиях изотопической структуры атомных и молекулярных спектров. В 1927 г. Ганзеном<sup>213</sup> было найдено изотопическое смещение в спектре неона. В этом же году Шюлером и Вурмом<sup>58</sup> была обнаружена и измерена изотопическая структура резонансной линии лития. В 1931 и 1932 гг. Шюлер с сотрудниками<sup>166, 167</sup> подробно исследовали сверхтонкую и изотопическую структуру 19 линий ртути, причём у 7 из них было

обнаружено измеримое изотопическое смещение. В этот же период было исследовано изотопическое смещение в спектре свинца. Копферман<sup>180</sup> сопоставил обычный свинец с одноизотопным  $\text{Pb}^{206}$ , который являлся продуктом распада радиоактивного ряда урана. На линии  $\text{Pb I } 4057,8 \text{ \AA}$  им была получена отчётливая картина смещения. В 1932 г. Шюлер и Джонес<sup>214</sup> обстоятельно проанализировали структуру линии  $\text{Pb II } 5372,5 \text{ \AA}$ . В результате ими был обнаружен четвёртый изотоп свинца ( $\text{Pb}^{204}$ ), который не был отмечен первыми масс-спектрографическими исследованиями. Годом раньше, изучая сверхтонкую структуру линий таллия, Шюлер и Кейстон<sup>176</sup> открыли два изотопа таллия\*). Используя оптический метод Юри, Бриквид и Мерфи<sup>46</sup> открыли в 1932 г. в обогащённой воде тяжёлый водород (дейтерий). Ими были выполнены первые промеры изотопической структуры в спектре водорода на линиях  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$ ,  $H_\delta$  серии Бальмера. Одновременно с развитием экспериментальных работ по изотопическому эффекту в атомных спектрах разрабатывалась и теория этого явления.

Интенсивная работа по исследованию изотопического эффекта в атомных спектрах продолжалась до 1940 г. Во время войны объём её несколько снизился. Однако, начиная с 1945 г., и особенно в последние годы, эта работа опять приняла довольно широкий размах. Этому способствовали открывшиеся новые возможности получения обогащённых стабильных и радиоактивных изотопов, что во многих случаях расширило возможности спектроскопического метода. В результате этого за последние годы был исследован изотопический эффект в  $\text{He}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Te}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Th}$ ,  $\text{U}$ ,  $\text{Pu}$ ,  $\text{Am}$ .

По исследованию изотопического эффекта можно насчитать в настоящее время более 200 работ. Из них примерно 30 работ касается теории этого явления, а остальные посвящены исследованию изотопического смещения в спектрах различных элементов. Из всех 98 известных элементов изотопический эффект в той или иной степени изучен в настоящее время для 54 элементов. Если исключить из рассмотрения одноизотопные стабильные элементы, то для оставшихся 57 стабильных элементов, состоящих более чем из одного стабильного изотопа, степень изученности изотопического эффекта представлена в таблице I. Из таблицы видно, что из 57 стабильных элементов изотопический эффект довольно полно изучен (на многих или на нескольких спектральных линиях) для 33 элементов, недостаточно изучен (на 1—2 линиях) для 17

\*) Отметим, что оптическим методом при помощи молекулярных спектров были открыты в 1927—1929 гг. также тяжёлые изотопы углерода ( $\text{C}^{13}$ ), азота ( $\text{N}^{15}$ ) и кислорода ( $\text{O}^{17}$  и  $\text{O}^{18}$ ).

элементов и совсем не изучен для 7 элементов. Далее из таблицы видно, что в случае лёгких элементов изотопический эффект неполно изучен для двух элементов (Cl и K) и совсем не изучен тоже для двух элементов (Si, S). Из тяжёлых элементов изотопический эффект неполно изучен для пяти элементов (Dy, Hf, Re, Os, Ir). У средних элементов изотопический эффект изучен значительно слабее, чем у лёгких и тяжёлых элементов. Действительно, из 25 элементов этой группы упомянутый эффект изучен (в каждом случае лишь на нескольких линиях) только для 10 элементов. В случае 10 элементов он оказался либо очень небольшим по своей величине, либо не был вовсе обнаружен (Ga, Ge, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Zr, Mo, Sb) и для 5 элементов до сих пор не изучен (Ti, Cr, Fe, Ni, In).

Таблица I

Степень изученности изотопического эффекта в различных элементах

Группа элементов	Число элементов	Изучено		Не изучено
		полно	неполно	
Стабильные элементы с числом стабильных изотопов больше двух . . . . .	57	33	17	7
Из них:				
1) лёгкие элементы от $Z = 1$ до $Z = 20$ . . . . .	15	11	2	2
2) средние элементы от $Z = 21$ до $Z = 56$ . . . . .	25	10	10	5
3) тяжёлые элементы от $Z = 57$ до $Z = 83$ . . . . .	17	12	5	—
Радиоактивные элементы . . .	17	4	—	13

Из таблицы следует, что из 17 радиоактивных элементов изотопический эффект изучен только для четырёх элементов (Th, U, Pu, Am), что объясняется специфическими трудностями, связанными с получением изотопов в необходимых количествах.

Изотопическое смещение спектральных линий возникает в результате сдвига друг относительно друга энергетических уровней атомов, принадлежащих различным изотопам одного и того же элемента. Это смещение является результатом взаимодействия электронной оболочки с ядром. Поэтому в нём должны проявляться и свойства ядра, и характерные особенности электронной оболочки. Отсюда следует, что изучение изотопического эффекта

представляет двойной интерес. Во-первых, этот эффект в какой-то мере позволяет судить об изменении взаимодействия между ядром и электронной оболочкой при добавлении нейтронов к ядру при одном и том же заряде, он даёт возможность получать некоторые сведения об атомных ядрах (например, данные о радиусах ядер, о характере распределения нуклонов по объёму ядер, о структуре ядерных оболочек, о несферичности ядер и др.). Во-вторых, изотопический эффект в атомных спектрах, как это недавно установлено, может быть использован в некоторых случаях в качестве вспомогательного средства для классификации спектров, особенно при установлении и уточнении данных, касающихся электронных конфигураций для различных переходов.

Следует заметить, что структура спектральных линий обусловлена не только изотопическим смещением, но также и сверхтонким расщеплением линий отдельных изотопов. Ядра всех изотопов, в зависимости от их строения, можно разделить на четыре группы:

1. Чётно-чётные ядра, состоящие из чётного числа протонов и чётного числа нейтронов (чётные  $Z$ ,  $N$  и  $A$ ). Механические, магнитные и квадрупольные моменты у всех этих ядер равны нулю.

2. Чётно-нечётные ядра, состоящие из чётного числа протонов и нечётного числа нейтронов (чётное  $Z$ , нечётные  $N$  и  $A$ ). Спины этих ядер принимают только полуцелые значения от  $1/2$  до  $9/2$ . Магнитные моменты находятся в пределах от  $-2$  до  $+1$  ядерного магнетона. Квадрупольные моменты измерено очень мало, их значение лежит в диапазоне от  $-0,08 \cdot 10^{-24}$  до  $+3,9 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ . Для ядер, у которых спин  $I = 1/2$ , квадрупольные моменты равны нулю.

3. Нечётно-чётные ядра, состоящие из нечётного числа протонов и чётного числа нейтронов (нечётные  $Z$  и  $A$ , чётные  $N$ ). Спины этих ядер принимают полуцелые значения от  $1/2$  до  $9/2$ . Магнитные моменты лежат в пределах от  $-0,28$  до  $+6,2$  ядерного магнетона. Квадрупольные моменты находятся в диапазоне от  $-1,2 \cdot 10^{-24}$  до  $+6 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ , причём для ядер с  $I = 1/2$  квадрупольные моменты равны нулю.

4. Нечётно-нечётные ядра, состоящие из нечётного числа протонов и нечётного числа нейтронов (нечётные  $Z$  и  $N$ , чётные  $A$ ). Спины этих ядер принимают целые значения от 1 до 7. Магнитные моменты лежат в пределах от  $-1,7$  до  $+3,8$  ядерного магнетона. Измеренные квадрупольные моменты очень малы, за исключением ядра  $\text{Lu}^{176}$  ( $Q = +7 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ ).

Спектральные линии изотопов первой группы не имеют сверхтонкой структуры, т. е. состоят из одной компоненты. Спектральные линии изотопов, принадлежащих к трем другим группам, обладают сверхтонкой структурой и состоят поэтому из нескольки-

ких компонент. Таким образом, при анализе изотопического смещения необходимо учитывать в случае некоторых изотопов наличие сверхтонкой структуры линий. Изотопический эффект в этих случаях определяется по положению центра тяжести компонент сверхтонкой структуры данного изотопа\*).

Отметим, что в случае лёгких элементов следует учитывать и тонкую структуру линий. Для этих элементов тонкая структура близка по ширине к изотопическому смещению. У водорода тонкая дублетная структура линии  $H_\alpha$  примерно в 13 раз меньше изотопического смещения между линиями  $H_\alpha$  и  $D_\alpha$ . У лития тонкая дублетная структура линии 6707,84 Å по ширине одного порядка с изотопическим смещением<sup>28</sup>, которое испытывает каждая компонента этого дублета, разбиваясь на две линии  $Li^6$  и  $Li^7$ . У бора<sup>29</sup> расстояние между дублетной тонкой структурой (линии 2497,73 и 2496,78 Å) уже в 90 раз больше изотопического смещения линий  $B^{10}$  и  $B^{11}$ . Мы видим, таким образом, что при рассмотрении сложной структуры линий, скажем, первых пяти элементов периодической системы Менделеева следует учитывать помимо изотопической структуры также и мультиплетное расщепление или тонкую структуру линий.

Для теоретического истолкования изотопического эффекта ещё 20 лет назад были предложены две теории. Одна из них, учитывая массу ядер, объясняла изотопическое смещение в спектрах лёгких элементов. Другая, на основе учёта объёма ядра, объясняла смещение в спектрах тяжёлых элементов. Обе эти теории, как показала дальнейшая проверка, не являлись вполне точными, в ряде случаев лишь грубо отвечали опыту и не объясняли ряда аномальных явлений, обнаруженных позже в изотопическом смещении. Исходя из этого, для истолкования некоторых аномалий были использованы дополнительные эффекты, проявляющиеся при взаимодействии между ядром и электронной оболочкой. Однако до сих пор всё ещё, пожалуй, не разработана достаточно полная и стройная теория изотопического эффекта в атомных спектрах, которая позволяла бы понять это явление во всём его многообразии.

Ниже мы кратко изложим теорию изотопического эффекта, а также найденные закономерности в изотопическом смещении в атомных спектрах по литературным данным, опубликованным до 1955 г. В конце настоящего обзора впервые дана полная систематизированная сводка литературы по изотопическому эффекту.

\*.) Центр тяжести определяет положение линии, состоящей из отдельных компонент, и находится из условия  $\Sigma a_i I_i = 0$ , где  $a_i$  есть расстояние соответствующей компоненты от центра тяжести, а  $I_i$  — её интенсивность.

## 2. ИЗОТОПИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СПЕКТРАХ ЛЁГКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

### а) Водород и водородоподобные ионы

Изотопический эффект в спектре водорода и водородоподобных ионов легко объясняется на основании теории Бора, если не считать массу ядра бесконечно большой по сравнению с массой электрона. В этом случае необходимо учитывать содвижение ядра, что приводит к зависимости величины спектральных термов от массы ядра. Для величины терма получается следующее выражение:

$$T_M = T_\infty \left(1 - \frac{m_e}{M}\right), \quad (1)$$

где  $T_\infty$  — значение терма для атома с бесконечно тяжёлым ядром. Смещение терма относительно  $T_\infty$  получается равным:

$$\Delta T_M = T_M - T_\infty = -\frac{m_e}{M} T_\infty. \quad (2)$$

Из формулы видно, что чем меньше масса  $M$ , тем больше будет смещение терма, причём знак минус говорит о том, что смещение происходит в сторону меньших числовых значений  $T$ . Отсюда следует, что термы более лёгкого изотопа располагаются ближе к пределу серии, т. е. связь электрона с ядром у лёгкого изотопа более слабая, чем у тяжёлого. Это последнее обстоятельство объясняется тем, что эффект содвижения сильнее уменьшает энергию связи у более лёгкого ядра, так как, грубо говоря, амплитуда колебаний лёгкого ядра больше, чем тяжёлого.

Для величины изотопического смещения между термами двух изотопов на основании формулы (1) получается выражение

$$\Delta T = -m_e \frac{M_2 - M_1}{M_1 M_2} T_\infty. \quad (3)$$

Поскольку  $T_\infty$  обратно пропорционально  $n^2$ , то абсолютная величина смещения между термами двух изотопов будет быстро убывать с ростом главного квантового числа  $n$  и на границе серии смещение будет равно нулю. Принято приписывать смещению отрицательный знак в том случае, когда уровень более тяжёлого изотопа лежит глубже уровня более лёгкого изотопа.

Если учитывать конечность массы ядра, то волновые числа спектральных линий водорода будут выражаться формулой

$$\nu = \left(1 - \frac{m_e}{M}\right) \nu_\infty, \quad (4)$$

где  $\nu_\infty$  — волновое число линий, если масса ядра принимается бесконечно большой по сравнению с массой электрона. Исходя из этой формулы, видно, что каждому изотопу соответствует своя спектральная линия, причём с увеличением массы ядра  $M$  увеличивается и волновое число линии  $\nu$ , т. е. линии более тяжёлых изотопов смещаются в сторону больших волновых чисел. Это направление смещения принято условно считать положительным<sup>12</sup>. Для того чтобы из смещения в термах получить изотопическое смещение в линиях с правильным знаком, необходимо из смещения верхнего терма ( $\Delta T'$ ) вычесть смещение нижнего терма ( $\Delta T$ ):

$$\Delta\nu = \Delta T' - \Delta T.$$

Из формулы (3) или (4) легко получить величину изотопического смещения между линиями двух изотопов:

$$\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1 = m_e \frac{M_2 - M_1}{M_1 M_2} \nu_\infty. \quad (5)$$

На рис. 1 мы приводим схему переходов для линии  $H_\alpha$  между смещёнными термами трёх изотопов (Н, D и T). Слева даны спектроскопические символы термов и интервалы между смещёнными термами в  $\text{см}^{-1}$ . Внизу дана изотопическая структура линии  $H_\alpha$ . Интервалы между компонентами Н и D, D и T равны соответственно  $4,14 \text{ см}^{-1}$  ( $1,79 \text{ \AA}$ ) и  $1,38 \text{ см}^{-1}$  ( $0,60 \text{ \AA}$ ). Они могут быть найдены непосредственно из схемы переходов. Приведённая схема не учитывает дублетную структуру термов водорода, так как ширина этой структуры даже для нижнего терма примерно в 20 раз меньше ширины изотопического смещения между Н и D.

Изотопическое смещение между линиями Н и D в спектре водорода обстоятельно измерено для 20 членов серии Бальмера<sup>46, 48, 49, 50</sup>, для 6 членов серии Лаймана<sup>47</sup> и нескольких членов серии Пашена<sup>49, 50</sup>. По изотопическому смещению трития имеются расчётные данные<sup>13</sup>. Если сопоставить экспериментальные данные по изотопическому смещению в спектре водорода с расчётными данными, то получается очень хорошее совпадение. Теория изотопического смещения в спектре водорода справедлива и для водородоподобных ионов. Вышеприведённые формулы остаются в данном случае такими же, так как порядковый номер  $Z$  (или число протонов в ядре) входит в значения  $T_\infty$  и  $\nu_\infty$ . Для водородоподобных ионов имеются расчётные данные по изотопическому смещению в спектрах, вплоть до О VIII<sup>13</sup>.

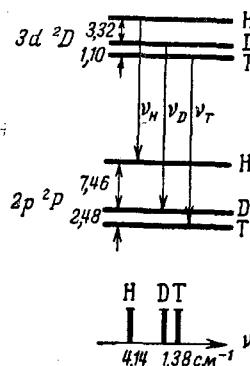


Рис. 1. Схема переходов и изотопическая структура для линии  $H_\alpha$ .

## б) Атомы и ионы с несколькими электронами

Рассмотренный изотопический эффект в одноэлектронных атомах, обусловленный содвижением ядра, принято называть «нормальным» эффектом массы. Для более тяжёлых атомов этот эффект быстро убывает, примерно обратно пропорционально квадрату атомной массы. Однако если атом обладает двумя или большим числом электронов, то изотопическое смещение в спектре не может быть объяснено только одним нормальным эффектом массы. В атомах подобного типа необходимо учитывать обменное взаимодействие электронов между собой. Полная кинетическая энергия атома с несколькими электронами в системе координат, связанной с центром инерции, выражается следующим образом:

$$E = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{m_e} - \frac{1}{M} \right) \sum p_i^2 + \frac{1}{M} \sum_{i \neq j} p_i p_j,$$

где  $p_i$  и  $p_j$  — импульсы электронов. Первый член этого выражения представляет нормальное смещение, второй член даёт некоторое добавочное смещение. При независимом движении электронов среднее значение второго члена обращается в нуль. Если же орбитальные движения электронов находятся в определённых фазовых соотношениях, то среднее значение второго члена будет иметь конечную величину. Отсюда следует, что при данном атомном состоянии к нормальному эффекту массы, который обусловлен простым содвижением ядра при независимом движении электронов друг относительно друга, будет либо прибавляться, либо отниматься некоторая добавочная величина, зависящая тоже от массы ядра. В отличие от нормального эффекта массы этот добавочный эффект, характерный для атомов с несколькими электронами, принято называть «специфическим» эффектом массы<sup>1,2</sup>.

Специфический эффект, представляя собой эффект существенно квантовой природы, является следствием тождественности электронов. Тождественность электронов в сочетании с принципом Паули требует антисимметричности полной волновой функции электронной оболочки относительно перестановки любой пары электронов. Вследствие этого при любом заданном спине системы электронов их орбитальные движения не являются независимыми, а, напротив, находятся в определённых фазовых соотношениях. Очевидно, что при различных фазовых соотношениях будет различным и содвижение ядра. С точки зрения классической механики это можно грубо представить так: если преобладающее число электронов движется в одном направлении, то содвижение ядра будет усиливаться, и, наоборот, при движении электронов в противоположных направлениях содвижение будет ослабляться в силу того, что центр инерции всего атома остаётся при этом неподвижным.

Поясним сказанное на простейшем примере двухэлектронной оболочки. Полный спин такой оболочки может быть равен либо нулю (спины антипараллельны — паратермы), либо единице (спины параллельны — ортотермы). В первом случае спиновая функция двухэлектронной системы антисимметрична, а потому координатная функция будет симметрична (поскольку полная волновая функция, являющаяся произведением спиновой и координатной, должна быть антисимметричной). Во втором случае всё будет наоборот. Пользуясь классической аналогией, можно сказать, что в парасостоянии электроны движутся преимущественно в одинаковом направлении, а в ортосостоянии — в противоположном направлении. Поскольку центр всего атома (ядро + оболочка) покоятся, это означает, что для паратермов (синглетные состояния) содвигение ядра усиливается, для ортотермов (триплетные состояния) — ослабляется. Это значит, что специфический эффект для синглетных термов совпадает по знаку с нормальным эффектом; для триплетных термов специфический эффект противоположен по знаку нормальному.

Если не учитывать обменного взаимодействия электронов, то для атомов с несколькими электронами нормальный эффект даст для каждого атомного терма  $T_\infty$  (отвечающего массе  $M_\infty$ ) точно такое же смещение, как и в случае одноэлектронной системы<sup>1, 2, 3</sup>

$$\Delta T_n = -\frac{m_e}{M} T_\infty. \quad (6)$$

Специфический эффект для систем из двух и трёх электронов теоретически был впервые рассмотрен Хьюзом и Эккартом<sup>14</sup>. Ими было показано, что специфическое смещение отлично от нуля только для термов, относящихся к конфигурациям, у которых орбитальные квантовые числа обоих электронов отличаются на единицу ( $\Delta l = \pm 1$ ). Поскольку в гелиеподобных атомах или ионах один из электронов практически всегда находится в состоянии  $1s$ , это означает, что специфическое смещение будет иметь конечное значение только для  $P$ -терма, т. е. когда второй электрон возбуждён и находится в состоянии  $pr$ . То же самое справедливо и для трёхэлектронных атомов (например, LiI), когда два электрона находятся в состоянии  $1s$ .

Согласно Хьюзу и Эккарту специфическое смещение для термов  $1snP$  двухэлектронных атомов выражается следующим образом:

$$\Delta T_c = \pm \frac{m_e}{M} \tau [cm^{-1}], \quad (7)$$

где

$$\tau = \frac{128}{3} (Z_s Z_p)^5 \frac{(Z_s n - Z_p)^{2n-4}}{(Z_s n + Z_p)^{2n+4}} n^3 (n^2 - 1) R_\infty. \quad (8)$$

Здесь  $n$  — главное квантовое число  $p$ -электрона,  $R_\infty$  — постоянная Ридберга для  $M = \infty$ ,  $Z_s$  и  $Z_p$  — эффективные заряды ядра для  $s$ - и  $p$ -электронов. Поскольку  $\Delta T_n$  отрицательно, то отрицательный знак означает, что смещение  $\Delta T_c$  имеет то же самое направление, что и  $\Delta T_n$ , положительный же знак показывает, что  $\Delta T_c$  имеет направление, противоположное направлению  $\Delta T_n$ . Из сказанного выше следует, что отрицательный знак в формуле (7) относится к синглетным термам, а положительный — к триплетным термам. Формула (7) справедлива также и для термов  $1s^2npP$  трёхэлектронных атомов и ионов. Величина  $\Delta T_c$  имеет в данном случае положительное значение, т. е. она уменьшает нормальное смещение.

Полное смещение терма  $T_\infty$  за счёт нормального и специфического эффектов будет выражаться алгебраической суммой:

$$\Delta T_m = \Delta T_n + \Delta T_c. \quad (9)$$

Изотопическое смещение для данного терма легко получить, взяв разность соответствующих сдвигов для двух изотопов с массами  $M_1$  и  $M_2$ . Используя формулы (9), (6) и (7), получим:

$$\Delta T = m_e \frac{M_2 - M_1}{M_1 M_2} [-T_\infty \pm \tau]. \quad (10)$$

Для того чтобы получить величину изотопического смещения для линий, надо взять разность величин изотопического смещения для верхнего и нижнего уровней. На основе формулы (10) легко найти полное изотопическое смещение для линий:

$$\Delta \nu = m_e \frac{M_2 - M_1}{M_1 M_2} [\nu_0 \pm (\tau' - \tau)], \quad (11)$$

где  $\nu_0$  — волновое число данной линии; значения  $\tau$  и  $\tau'$  выражаются формулой (8) и соответственно относятся к нижнему и верхнему уровням, между которыми происходит отвечающий данной линии переход. Положительный знак, как уже указывалось, относится к триплетным термам двухэлектронных атомов, а также к термам трёхэлектронных атомов. Отрицательный знак относится к синглетным термам двухэлектронных атомов.

Первый член в формуле (11) выражает нормальное изотопическое смещение линии ( $\Delta \nu_n$ ), второй член представляет собой специфическое смещение ( $\Delta \nu_c$ ). Поскольку специфическое смещение испытывают только  $P$ -термы и так как переходы между  $P$ -термами обычно запрещены правилами отбора, то для любой линии специфическое смещение будет отсутствовать либо у нижнего, либо у верхнего терма, либо у обоих вместе, т. е. в формуле (11) будут равны нулю либо  $\tau$ , либо  $\tau'$ , либо обе величины одновременно. Тогда из формулы (11) следует, что при переходе

дах  $P \rightarrow S$  в случае синглетных термов полное смещение линии  $\Delta\nu = \Delta\nu_h - \Delta\nu_c$ , в случае же триплетных термов  $\Delta\nu = \Delta\nu_h + \Delta\nu_c$ . При переходах  $S \rightarrow P$  или  $D \rightarrow P$  получается наоборот — в случае синглетных термов  $\Delta\nu = \Delta\nu_h + \Delta\nu_c$ , а в случае триплетных термов  $\Delta\nu = \Delta\nu_h - \Delta\nu_c$ . При переходах, в которых не участвуют  $P$ -термы, изотопическое смещение целиком определяется нормальным эффектом массы.

Из формулы (11) видно, что подобно нормальному изотопическому смещению специфическое смещение изменяется обратно пропорционально квадрату массы. Проведённые расчёты специфического смещения в лёгких элементах показывают, что этот эффект по порядку величины равен нормальному смещению. Однако, в отличие от нормального эффекта, специфический эффект зависит также от числа электронов в атоме. Характерным признаком как нормального, так и специфического смещения является точная пропорциональность между смещением линии (или центрами тяжести компонент сверхтонкой структуры)  $\Delta\nu_1$  и  $\Delta\nu_2$  и разностью обратных величин массовых чисел изотопов  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  (рис. 2).

$$\Delta\nu_1 : \Delta\nu_2 = \left( \frac{1}{A_1} - \frac{1}{A_2} \right) : \left( \frac{1}{A_2} - \frac{1}{A_3} \right).$$

При достаточно больших массовых числах изотопов (для элементов с  $Z > 10$ ) смещения будут приблизительно пропорциональны разнице между массовыми числами изотопов:

$$\Delta\nu_1 : \Delta\nu_2 = (A_2 - A_1) : (A_3 - A_2).$$

Иначе говоря, если массовые числа изотопов отличаются на одну и ту же величину, то в пределах ошибок опыта интервалы между смещёнными линиями изотопов (или центрами тяжести компонент сверхтонкой структуры) будут равными.

При вычислении специфического смещения необходимо знать волновые функции атома, которые обычно находятся на основе «водородоподобных» функций отдельных электронов. Каждая из этих функций является решением одноэлектронной задачи при  $M = \infty$  со своим «эффективным зарядом», который обычно определяется вариационным методом.

Наиболее интересным объектом для исследования изотопического смещения в спектрах двухэлектронных атомов является гелий. Хотя в естественном состоянии этот одноатомный газ и состоит из двух изотопов ( $\text{He}^3$  и  $\text{He}^4$ ), однако изотоп  $\text{He}^3$  присутствует в нём в концентрациях, достигающих всего около 0,0001 %, что совершенно недостаточно для спектроскопического обнаружения. Поэтому исследования изотопического смещения в спектре гелия были проведены лишь недавно, после того как были найдены возможности получения достаточных количеств обогащён-

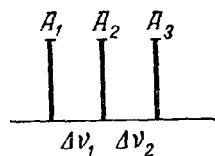


Рис. 2. Изотопическая структура линии.

ного гелия. В течение 1948—1951 гг. было опубликовано подряд 6 работ, посвящённых этому вопросу<sup>52—57</sup>. В результате этих работ спектр гелия является теперь единственным спектром, в котором изотопическое смещение и измерено и теоретически рассмотрено весьма полно. Наиболее обширные данные представлены в работах Бредли и Куна<sup>56</sup>, а также Фреда, Томкинса, Броде и Хамермеша<sup>57</sup>, которые измерили изотопическое смещение для 16 синглетных и 17 триплетных линий шести серий. Исходя из смещения в линиях, Бредли и Кун<sup>56</sup> определили смещение в термах.

В таблице II приведена полная сводка экспериментальных данных по изотопическому смещению в спектре гелия ( $\Delta\nu_{\text{эксп}}$ ,  $\Delta\nu_{\text{рас}}$ ). В основном использованы результаты Фреда, Томкинса и др.<sup>57</sup>, как наиболее достоверные, поскольку для триплетных линий ими до некоторой степени учтено влияние тонкой и сверхтонкой структуры\*). Для сопоставления в этой же таблице представлены расчётные данные по нормальному ( $\Delta\nu_n$ ), специальному ( $\Delta\nu_c$ ) и полному ( $\Delta\nu_{\text{рас}}$ ) смещению. В 8-й колонке дано относительное отклонение экспериментальных данных от теоретических, выраженное в процентах.

Из таблицы II видно, что смещение для всех линий, за исключением одной ( $7065,2 \text{ \AA}$ ), положительное, т. е. линия более лёгкого изотопа ( $\text{He}^3$ ) смещается в сторону меньших волновых чисел.

Смещение возрастает с ростом главного квантового числа переменного терма как для линий синглетной, так и для линий триплетной системы термов. Это объясняется уменьшением нормального и специфического смещений переменного терма с ростом главного квантового числа (см. табл. III и IV). Сравнение экспериментальных данных ( $\Delta\nu_{\text{эксп}}$ ) с теоретическим ( $\Delta\nu_{\text{рас}}$ ) показывает, в общем, довольно хорошее соответствие. Однако следует обратить внимание на то, что для всех серий наблюдается систематическое расхождение между теоретическими и экспериментальными данными, причём разница между ними во многих случаях превышает экспериментальную ошибку измерений. Если сопоставить недоучтённую долю изотопического смещения, представляющую собой разность  $\Delta\nu_{\text{эксп}} - \Delta\nu_{\text{рас}}$ , с величиной специфического смещения, то для многих линий она достигает 50—100% и более от величины специфического смещения. Это показывает, что изложенная выше теория изотопического смещения для двухэлектронных атомов далеко не охватывает всего явления.

\*). Для синглетных термов при наличии строгой россель-саундеровской связи сверхтонкая структура отсутствует, так как константа сверхтонкой структуры  $A$  в формуле, выражающей величину сверхтонкого расщепления, равна нулю<sup>3</sup>.

Таблица II  
Изотопическое смещение между линиями изотопов  $\text{He}^3$  и  $\text{He}^4$

$\lambda$ (Å)	Переход	$\Delta\lambda_{\text{эксп}}$	$\Delta\nu_{\text{эксп}}$	$\Delta\nu_{\text{н}}$	$\Delta\nu_{\text{с}}$	$\Delta\nu_{\text{рас}}$	$\frac{\Delta\nu_{\text{эксп}} - \Delta\nu_{\text{рас}}}{\Delta\nu_{\text{эксп}}} \cdot 100\%$
		(Å)	(см $^{-1}$ )	(см $^{-1}$ )	(см $^{-1}$ )	(см $^{-1}$ )	
1	2	3	4	5	6	7	8
5015,7	$2s^1S - 3p^1P$	0,213	0,849	0,893	0,117	0,776	8,6
3964,5	$2s^1S - 4p^1P$	0,183	1,165	1,130	0,050	1,080	7,3
3613,6	$2s^1S - 5p^1P$	0,170	1,304	1,240	0,026	1,214	6,9
3447,6	$2s^1S - 6p^1P$	0,159	1,344	1,300	0,015	1,285	4,4
3354,5	$2s^1S - 7p^1P$	0,155	1,375	1,336	0,009	1,327	3,5
7281,3	$2p^1P - 3s^1S$	0,554	1,046	0,615	0,372	0,987	5,6
5047,7	$2p^1P - 4s^1S$	0,339	1,333	0,888	0,372	1,260	5,5
4437,5	$2p^1P - 5s^1S$	0,287	1,461	1,010	0,372	1,382	5,4
4168,9	$2p^1P - 6s^1S$	0,266	1,529	1,075	0,372	1,447	5,4
3935,9	$2p^1P - 8s^1S$	0,249	1,606	1,138	0,372	1,510	6,0
6678,1	$2p^1P - 3d^1D$	0,501	1,124	0,671	0,372	1,043	7,2
4921,9	$2p^1P - 4d^1D$	0,329	1,358	0,910	0,372	1,282	5,6
4387,9	$2p^1P - 5d^1D$	0,281	1,462	1,021	0,372	1,393	4,7
4143,7	$2p^1P - 6d^1D$	0,259	1,512	1,081	0,372	1,453	3,9
4009,2	$2p^1P - 7d^1D$	0,246	1,532	1,118	0,372	1,490	3,4
3926,5	$2p^1P - 8d^1D$	0,238	1,543	1,141	0,372	1,513	1,9
10830	$2s^3S - 2p^3P$	1,385	1,181	0,414	0,565	0,979	17,1
3888,6	$2s^3S - 3p^3P$	0,212	1,404	1,153	0,175	1,328	5,4
3187,7	$2s^3S - 4p^3P$	0,156	1,535	1,406	0,072	1,478	3,7
2945,1	$2s^3S - 5p^3P$	0,142	1,645	1,522	0,037	1,559	5,2
2829,1	$2s^3S - 6p^3P$	0,136	1,700	1,584	0,015	0,599	5,9
7065,2	$2p^3P - 3s^3S$	-0,018	-0,036	0,634	0,565	0,069	—
4713,4	$2p^3P - 4s^3S$	0,066	0,297	0,951	0,565	0,386	-29,9
4120,8	$2p^3P - 5s^3S$	0,074	0,438	1,087	0,565	0,522	-19,2
3867,5	$2p^3P - 6s^3S$	0,076	0,508	1,159	0,565	0,594	-16,9
3732,9	$2p^3P - 7s^3S$	0,076	0,548	1,209	0,565	0,644	-17,5
3652,1	$2p^3P - 8s^3S$	0,078	0,586	1,227	0,565	0,662	-12,9
5875,6	$2p^3P - 3d^3D$	0,042	0,123	0,763	0,565	0,198	-60,9
4471,5	$2p^3P - 4d^3D$	0,074	0,360	1,002	0,565	0,437	-21,3
4026,2	$2p^3P - 5d^3D$	0,077	0,474	1,113	0,565	0,548	-15,6
3819,8	$2p^3P - 6d^3D$	0,080	0,547	1,173	0,565	0,608	-11,1
3705,1	$2p^3P - 7d^3D$	0,081	0,592	1,210	0,565	0,645	-8,9
3634,2	$2p^3P - 8d^3D$	0,081	0,617	1,233	0,565	0,668	-8,2

На рис. 3 представлены схемы переходов для двух синглетных и двух триплетных линий гелия между смещёнными термами изотопов  $\text{He}^3$  и  $\text{He}^4$  без учёта сверхтонкой структуры. На каждой из схем слева показано расположение термов при наличии одного нор-

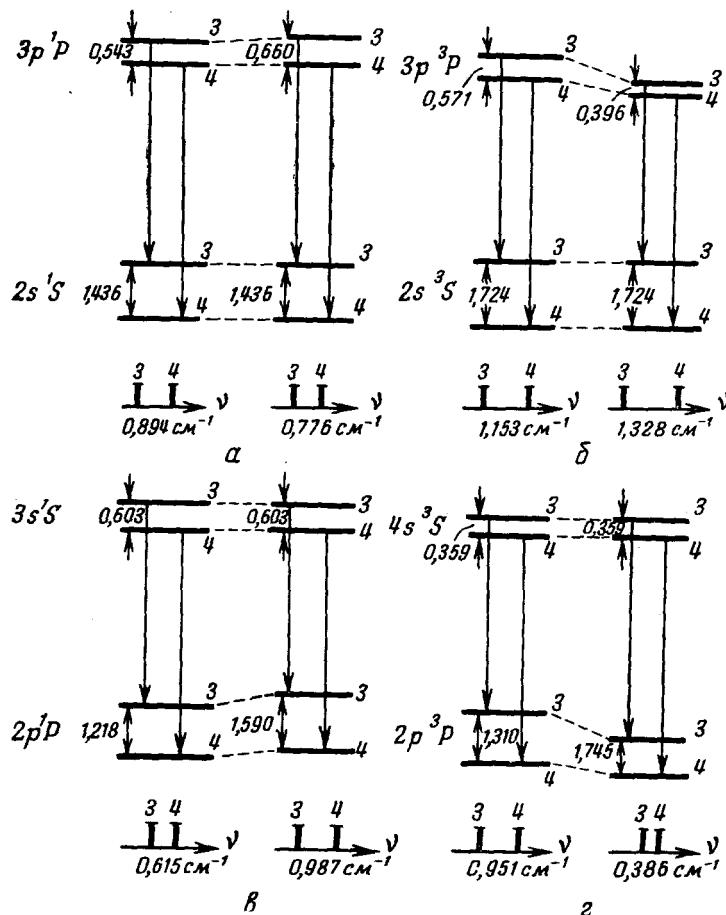


Рис. 3. Схема переходов и изотопическая структура линий гелия:  
 а) 5015,7 Å ( $2s\ 1S$  —  $3p\ 1P$ ), б) 3888,6 Å ( $2s\ 3S$  —  $3p\ 3P$ ),  
 в) 7281,3 Å ( $3p\ 1P$  —  $3s\ 1S$ ), г) 4713,1 Å ( $2p\ 3P$  —  $4s\ 3S$ ).

мального смещения. Справа дано фактическое расположение термов при учёте нормального и специфического смещения. Внизу схематически изображена изотопическая структура в том и другом случае. В случае переходов  $P \rightarrow S$  (рис. 3 а, б) нижний терм, как

это следует из теории, испытывает только нормальное смещение ( $\tau = 0$ ), в то время как верхний терм наряду с нормальным смещением испытывает и специфическое смещение ( $\tau \neq 0$ ). При этом, как и следует из теории, в случае синглетных термов специфическое смещение направлено в ту же сторону, что и нормальное, и таким образом увеличивает смещение терма, а в случае триплетных термов имеет место обратная картина. Отсюда смещение линий определяется нормальным смещением нижнего терма ( $-\Delta T_n$ ) и суммарным смещением верхнего терма ( $-\Delta T'_n \pm \Delta T'_c$ ). Для синглетных линий полное изотопическое смещение  $\Delta\nu = -\Delta T'_n - \Delta T'_c + \Delta T_n = \Delta\nu_n - \Delta\nu_c$ , для триплетных линий  $\Delta\nu = -\Delta T'_n + \Delta T'_c + \Delta T_n = \Delta\nu_n + \Delta\nu_c$ . В случае переходов  $S \rightarrow P$  (рис. 3 в, г) нижний терм испытывает наряду с нормальным и специфическое смещение. Здесь для синглетных линий смещение  $\Delta\nu = -\Delta T'_n + \Delta T_n + \Delta T_c = \Delta\nu_n + \Delta\nu_c$  и для триплетных линий  $\Delta\nu = -\Delta T'_n + \Delta T_n - \Delta T_c = \Delta\nu_n - \Delta\nu_c$ . Легко видеть, что смещение для триплетных линий при переходах  $P \rightarrow S$ , а также для синглетных линий при переходах  $S \rightarrow P$  всегда положительно. В то же время смещение для синглетных линий при переходах  $P \rightarrow S$  и триплетных линий при переходах  $S \rightarrow P$  может быть отрицательно, что и наблюдается на линии  $\text{He } 7065,2 \text{ \AA}$  ( $2p^3P - 3s^3S$ ). Отрицательное смещение получается в данном случае в результате того, что верхний терм в этом переходе испытывает большее смещение, чем нижний (см. табл. IV).

На основе полученных экспериментальных данных по изотопическому смещению в спектре гелия удалось перейти от смещений в линиях к смещениям в термах. Бредли и Кун использовали для этого наиболее точный метод. По данным изотопического смещения для линий каждой серии они построили графическую зависимость смещения линий от величины переменного терма (верхнего). Экстраполируя полученную прямую до пересечения с осью, на которой были отложены смещения, они определили изотопическое смещение для постоянного (нижнего) терма ( $\Delta T$ ). Отсюда, зная смещение линий ( $\Delta\nu$ ), легко найти абсолютное смещение всех переменных термов:  $\Delta T' = \Delta T + \Delta\nu$ .

В таблицах III и IV приведены обобщённые данные по изотопическому смещению термов атома гелия, дополненные нами на основе экспериментальных результатов Фреда, Томкинса и др. В первых двух колонках даны символы и численные значения термов, в 3-й колонке приведены экспериментальные данные по смещению термов для  $\text{He}^3$  и  $\text{He}^4$ . В последующих колонках представлены расчётные данные по нормальному ( $\Delta T_n$ ), специальному ( $\Delta T_c$ ) и полному ( $\Delta T_{\text{рас}}$ ) смещению термов; в последней колонке дано относительное отклонение экспериментальных данных от теоретических, выраженное в процентах.

Из таблиц III и IV видно, что, несмотря на общее согласие экспериментальных и теоретически вычисленных данных по изотопическому смещению синглетных и триплетных термов, всё же в подавляющем большинстве случаев теоретические данные меньше

Таблица III  
Изотопическое смещение между синглетными термами изотопов  $\text{He}^3$  и  $\text{He}^4$

Символ терма	$T(\text{см}^{-1})$	$\Delta T_{\text{эксп}}(\text{см}^{-1})$	$\Delta T_{\text{н}}(\text{см}^{-1})$	$\Delta T_{\text{c}}(\text{см}^{-1})$	$\Delta T_{\text{рас}}(\text{см}^{-1})$	$\frac{\Delta T_{\text{эксп}} - \Delta T_{\text{рас}}}{\Delta T_{\text{эксп}}(\%)}$	
						1	2
						3	4
						5	6
						7	
$2s\ ^1S$	32 033	-1,560	-1,436	0	-1,436	7,9	
$3s\ ^1S$	15 074	-0,635	-0,603	0	-0,603	5,5	
$4s\ ^1S$	7 371	-0,355	-0,330	0	-0,330	7,0	
$5s\ ^1S$	4 647	-0,245	-0,208	0	-0,208	15,1	
$6s\ ^1S$	3 196	-0,155	-0,143	0	-0,143	7,7	
$7s\ ^1S$	2 332	-0,110	-0,105	0	-0,105	4,5	
$8s\ ^1S$	1 776	-0,085	-0,080	0	-0,080	6,2	
$2p\ ^1P$	27 176	-1,680	-1,218	-0,372	-1,590	4,7	
$3p\ ^1P$	12 101	-0,710	-0,543	-0,117	-0,660	7,0	
$4p\ ^1P$	6 818	-0,400	-0,306	-0,050	-0,356	11,0	
$5p\ ^1P$	4 368	-0,252	-0,196	-0,026	-0,222	12,0	
$6p\ ^1P$	3 036	-0,177	-0,136	-0,015	-0,151	15,2	
$7p\ ^1P$	2 232	-0,130	-0,100	-0,009	-0,109	16,1	
$3d\ ^1D$	12 206	-0,565	-0,547	0	-0,547	3,2	
$4d\ ^1D$	6 864	-0,328	-0,308	0	-0,308	6,1	
$5d\ ^1D$	4 392	-0,225	-0,197	0	-0,197	12,4	
$6d\ ^1D$	3 050	-0,190	-0,137	0	-0,137	27,9	
$7d\ ^1D$	2 241	-0,150	-0,100	0	-0,100	33,3	
$8d\ ^1D$	1 715	-0,140	-0,077	0	-0,077	45,0	

экспериментальных, причём во многих случаях разница лежит вне пределов ошибок опыта. Даже для таких термов, как  $^1S$  и  $^3S$  величина изотопического смещения ( $\Delta T_{\text{эксп}}$ ) в среднем на 7—8% больше нормального смещения ( $\Delta T_{\text{н}}$ ), рассчитанного по формуле (6). Для  $^1P$ - и  $^3P$ -термов наблюдаемое смещение, как и следовало ожидать, сильно отличается от нормального смещения. При учёте специфического смещения ( $\Delta T_{\text{c}}$ ) согласие между экспериментальными

и теоретическими данными заметно повышается, однако наблюдаемое смещение для  $^1P$ -термов в среднем на 11% больше расчётных данных ( $\Delta T_{\text{рас}}$ ). Согласие между экспериментальными и расчётными данными для  $^1D$ -термов при  $n=3, 4$  и  $^3D$ -термов при  $n=3, 4, 5$  довольно хорошее, тогда как для этих же термов с более высокими значениями главного квантового числа  $n$

Таблица IV

Изотопическое смещение между триплетными термами изотопов  $\text{He}^3$  и  $\text{He}^4$

Символ терма	$T$ ( $\text{см}^{-1}$ )	$\Delta T_{\text{эксп}}$ ( $\text{см}^{-1}$ )	$\Delta T_{\text{H}}$ ( $\text{см}^{-1}$ )	$\Delta T_{\text{c}}$ ( $\text{см}^{-1}$ )	$\Delta T_{\text{рас}}$ ( $\text{см}^{-1}$ )	$\frac{\Delta T_{\text{эксп}} - \Delta T_{\text{рас}}}{\Delta T_{\text{эксп}}} \%$
1	2	3	4	5	6	7
$2s\ ^3S$	38 445	-1,856	-1,724	0	-1,724	7,1
$3s\ ^3S$	15 074	-0,71	-0,676	0	-0,676	4,8
$4s\ ^3S$	8 013	-0,38	-0,359	0	-0,359	5,5
$5s\ ^3S$	4 964	-0,24	-0,223	0	-0,223	7,1
$6s\ ^3S$	3 375	-0,17	-0,151	0	-0,151	11,2
$7s\ ^3S$	2 242	-0,11	-0,101	0	-0,101	8,2
$8s\ ^3S$	1 849	-0,09	-0,083	0	-0,083	7,8
$2p\ ^3P$	29 223	-0,675	-1,310	+0,565	-0,745	-10,3
$3p\ ^3P$	12 746	-0,409	-0,571	+0,175	-0,396	3,2
$4p\ ^3P$	7 094	-0,260	-0,318	+0,072	-0,246	5,4
$5p\ ^3P$	4 510	-0,17	-0,202	+0,037	-0,165	2,9
$6p\ ^3P$	3 118	-0,12	-0,138	+0,015	-0,123	-2,5
$3d\ ^3D$	12 209	-0,535	-0,547	0	-0,547	-2,2
$4d\ ^3D$	6 866	-0,304	-0,308	0	-0,308	-1,3
$5d\ ^3D$	4 394	-0,192	-0,197	0	-0,197	-2,6
$6d\ ^3D$	3 051	-0,119	-0,137	0	-0,137	-15,1
$7d\ ^3D$	2 241	-0,074	-0,100	0	-0,100	-35,2
$8d\ ^3D$	1 716	-0,049	-0,077	0	-0,077	-46,8

расхождение сильно увеличивается, что может быть приписано возмущениям термов  $^1D$  и  $^3D$ .

Для многоэлектронных атомов лёгких элементов изотопический эффект в той или иной степени изучен в спектрах лития<sup>58–65</sup>, бора<sup>66, 67</sup>, углерода<sup>68–70</sup>, азота<sup>71–73</sup>, кислорода<sup>74</sup>, неона<sup>75–79</sup>, магния<sup>80–87</sup>, хлора<sup>88</sup>, аргона<sup>89, 90</sup>, калия<sup>91</sup>, кальция<sup>92</sup>. Систематизированные экспериментальные данные по изотопическому смещению

в спектрах этих элементов (за исключением кислорода и кальция) можно найти в таблицах Брикса и Копфермана<sup>12</sup>.

Можно указать, что при исследовании изотопического смещения в спектрах бора, углерода, азота и других элементов было обнаружено у некоторых линий большое отрицательное смещение. Подобное смещение обычно возникает в результате перехода с более смещённого верхнего терма на менее смещённый нижний. Иногда же отрицательное смещение происходит за счёт «перевёрнутого» нижнего терма. Объяснение этому дано на рис. 4, где представлена схема переходов для линии  $\text{B I } 2496,8\text{\AA}$  ( $2p\ ^2P_{1/2} - 3s\ ^2S_{1/2}$ ). Здесь, как и прежде, слева учтено только нормальное смещение

термов, справа же дополнительно учтено специфическое смещение для  $P$ -терма ( $\Delta T_c = 0,373 \text{ см}^{-1}$ ), которое направлено в противоположную сторону по отношению к нормальному и по своей величине превышает нормальное смещение. В результате этого терм получается «перевёрнутым», т. е. уровень более лёгкого изотопа лежит ниже уровня тяжёлого изотопа (положительное смещение).

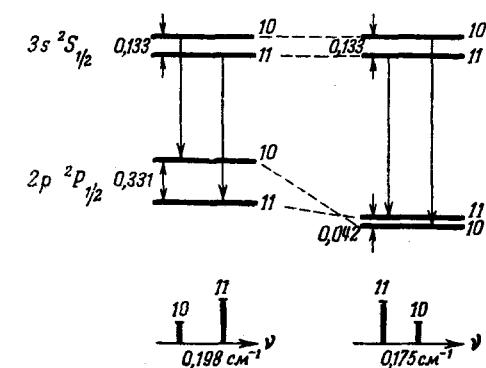


Рис. 4. Схема переходов и изотопическая структура линии  $\text{B I } 2496,8 \text{ \AA}$ .

Из приведённой схемы переходов непосредственно следует, что в этом случае действительно получается отрицательное смещение в линии. Такие «перевёрнутые» термы были обнаружены также в случае азота и магния.

За последние годы было изучено изотопическое смещение в спектрах кислорода и кальция и значительно пополнились данные по изотопическому смещению в спектре аргона. В спектре кислорода изотопическое смещение было промерено на 20 линиях дугового спектра<sup>74</sup>. Для этих целей была использована обогащённая проба, содержащая 29%  $\text{O}^{18}$ . У всех линий, за исключением одной, смещение оказалось положительным. По величине оно колеблется от 0 до  $0,50 \text{ см}^{-1}$ . Наибольшее смещение наблюдается у линий 4233,3 и  $2883,8 \text{ \AA}$ . Данные по изотопическому смещению в спектре аргона были недавно расширены при помощи исследования спектров обогащённых проб<sup>90</sup>. У 26 линий дугового спектра обнаружено положительное смещение; у 9 линий искрового спектра имеется как положительное, так и отрицательное смещение. Тщательные измерения смещений между компонентами изотопов  $\text{Ar}^{36}$ ,

$\text{Ar}^{38}$  и  $\text{Ar}^{40}$  на 25 линиях показывают точное соответствие между соотношением интервалов  $\Delta\nu$  ( $38 - 36$ ): $\Delta\nu$  ( $40 - 36$ ) = 0,532 и соотношением массовых чисел  $\frac{38 - 36}{36 \cdot 38} : \frac{40 - 36}{36 \cdot 40} = 0,526$ . В спектре кальция изотопическое смещение между  $\text{Ca}^{40}$  и  $\text{Ca}^{48}$  изучено также при помощи обогащенных проб <sup>92</sup>. Для резонансной дуговой линии 4226,7 Å, а также для двух искровых линий 3933,7 и 3968,5 Å специфическое смещение оказалось очень небольшим и направленным одинаково с нормальным смещением. Триплетные дуговые линии 6102,7, 6122,2, 6162,2 Å, наоборот, дают большое, противоположно направленное, специфическое смещение.

В таблице V собраны для сравнения литературные данные по изотопическому смещению в некоторых линиях лёгких элементов, причём там, где имеется экспериментальный материал, представлены не только линии нейтрального атома, но также и линии ионизованного атома. Для сравнения в таблицу включены линии, относящиеся к переходам в одно из самых низких состояний, т. е. взяты в основном резонансные линии. В 1-й колонке показан химический индекс элемента, во 2-й — длина волны спектральной линии, в 3-й колонке отмечена принадлежность данной линии к нейтральному или ионизованному атому, в 4-й колонке приведены термы, между которыми совершается данный переход. Далее, в 5-й колонке представлены последовательно символы изотопов, между которыми было промерено смещение. В двух последующих колонках дана величина изотопического смещения в длинах волн ( $\Delta\lambda_{\text{эксп}}$ ) и в волновых числах ( $\Delta\nu_{\text{эксп}}$ ) по последним литературным данным. В 8-й колонке таблицы V указано нормальное изотопическое смещение ( $\Delta\nu_n$ ), рассчитанное нами по формуле (5). В следующей колонке приведены литературные данные по специальному смещению ( $\Delta\nu_c$ ), полученные на основе теоретических расчётов для некоторых элементов. В 10-й колонке дано полное изотопическое смещение, полученное на основе расчётов. И, наконец, в последних двух колонках приведены отклонения между экспериментальными и теоретическими значениями изотопического смещения ( $\Delta\nu_{\text{эксп}} - \Delta\nu_{\text{рас}}$ ) относительно  $\Delta\nu_{\text{эксп}}$  и  $\Delta\nu_c$ , выраженные в процентах.

Из таблицы V видно, что величина изотопического смещения в спектрах нейтральных и ионизованных атомов быстро уменьшается с ростом порядкового номера элемента, достигая тысячных долей  $\text{см}^{-1}$  на единицу атомной массы к концу третьего периода системы элементов Менделеева. Для каждого элемента характерно что изотопическое смещение для искровых линий в среднем в 2—4 раза превышает смещение для дуговых линий. Это обусловлено тем, что доля специфического смещения в полном изотопическом смещении линий ионизованного атома значительно больше по сравнению с подобной же долей в изотопическом смещении

Сравнительные данные по изотопическому

Эле- мент	Длина волны ( $\text{\AA}$ )	Тип атома	Переход	Исследо- ванные изотопы	$\Delta\lambda_{\text{эксп}}^{\text{}}$ ( $\text{\AA}$ )
1	2	3	4	5	6
H	1215,7 6562,8	I I	$1s\ 2S - 2p\ 2P$ $2p\ 2P - 3d\ 2D$	$\text{H}^1 - \text{H}^2$	0,329 1,784
He	5015,7 3888,6	I I	$2s\ 1S - 3p\ 1P$ $2s\ 3S - 3p\ 3P$	$\text{He}^3 - \text{He}^4$	0,213 0,212
Li	6707,8 5484,7	I II	$2s\ 2S - 2p\ 2P$ $2s\ 3S - 2p\ 3P$	$\text{Li}^6 - \text{Li}^7$	0,160 0,342
B	2497,7 3451,4	I II	$2p\ 2P_{3/2} - 3s\ 2S_{1/2}$ $2s\ 2p\ 1P_1 - 2p^2\ 2D_2$	$\text{B}^{10} - \text{B}^{11}$	-0,010 0,104
C	2478,5 2836,7	I II	$2p^2\ 1S_0 - 2p\ 3s\ 1P_1$ $2s\ 2p^2\ 2S_{1/2} - 2s^2\ 3p\ 2P_{3/2}$	$\text{C}^{12} - \text{C}^{13}$	-0,009 -0,049
N	9629,6 8242,5	I I	$3s\ 2P_{3/2} - 3p\ 2P_{3/2}$ $3s\ 4P_{5/2} - 3p\ 4P_{3/2}$	$\text{N}^{14} - \text{N}^{15}$	0,052 0,041
O	8446,4 7157,4 4233,3	I I I	$3s\ 3S_1 - 3p\ 3P_1$ $3s\ 1D_2 - 3p\ 1D_2$ $4p\ 3P_2 - 3d\ 3P_2$	$\text{O}^{16} - \text{O}^{18}$	0,100 0,056 0,084
Ne	7173,9 7032,4 3323,8	I I II	$3p\ 2p_8 - 3s\ 1s_2$ $3p\ 2p_{10} - 3s\ 1s_5$ $3s\ 2P_{3/2} - 3p\ 2P_{3/2}$	$\text{Ne}^{20} - \text{Ne}^{22}$	0,035 0,026 0,029
Mg	2852,1 4571,1 8806,8 2795,5	I I I II	$3s^2\ 1S_0 - 3s\ 3p\ 1P_1$ $3s^2\ 1S_0 - 3s\ 3p\ 3P_1$ $3s\ 3p\ 1P_1 - 3s\ 3d\ 1D_2$ $3s\ 2S_{1/2} - 3p\ 2P_{3/2}$	$\text{Mg}^{24} - \text{Mg}^{26}$	0,005 0,017 0,066 0,008
Cl	4810,1	II	$4s\ 5S_2 - 4p\ 5P_2$	$\text{Cl}^{35} - \text{Cl}^{37}$	0,008
Ar	7147,0 4510,7 4579,4	I I II	$4s\ 1S_5 - 4p\ 2P_4$ $4s\ 1S_2 - 5p\ 3P_5$ $4s\ 2P_{1/2} - 4p\ 2S_{1/2}$	$\text{Ar}^{38} - \text{Ar}^{40}$	0,009 0,010 0,021
K	7699,0	I	$4s\ 2S_{1/2} - 4p\ 2P_{1/2}$	$\text{K}^{39} - \text{K}^{41}$	0,005

Таблица V

смещению в спектрах лёгких элементов

$\Delta\nu_{\text{ЭКС}}$ ( $\text{см}^{-1}$ )	$\Delta\nu_{\text{H}}$ ( $\text{см}^{-1}$ )	$\Delta\nu_{\text{C}}$ ( $\text{см}^{-1}$ )	$\Delta\nu_{\text{pac}}$ ( $\text{см}^{-1}$ )	$\frac{\Delta\nu_{\text{ЭКС}} - \Delta\nu_{\text{pac}}}{\Delta\nu_{\text{ЭКС}}} \cdot \%$	$\frac{\Delta\nu_{\text{ЭКС}} - \Delta\nu_{\text{pac}}}{\Delta\nu_{\text{C}}} \cdot \%$
7	8	9	10	11	12
22,300 4,144	22,365 4,147	—	22,365 4,147	—	—
0,849 1,404	0,893 1,153	−0,117 0,175	0,776 1,328	8,6 5,4	62,3 43,4
0,350 1,14	0,194 0,24	0,08 0,85	0,27 1,09	22,8 4,4	100,0 5,9
−0,168 0,877	0,198 0,143	−0,366 0,566	−0,168 0,709	0,0 19,1	0,0 29,6
−0,156 −0,612	0,142 0,124	−0,295 —	−0,153 —	1,9 —	1,0 —
0,070 −0,060	0,030 0,032	—	—	—	—
0,14 0,11 0,47	0,05 0,05 0,09	0,08 0,06 —	0,13 0,11 —	7,1 7,0 —	12,5 0,0 —
0,068 0,052 0,260	0,034 0,035 0,075	−0,0038 0,0157 —	0,030 0,051 —	56 1,9 —	1000 5,1 —
0,061 0,083 0,085 0,102	0,062 0,038 0,020 0,063	−0,0094 0,012 0,024 —	0,053 0,050 0,044 —	13,1 39,7 48,2 —	85,1 275 171 —
0,035	0,018	—	—	—	—
0,018 0,048 0,100	0,021 0,033 0,033	—	—	—	—
0,008	0,009	—	—	—	—

линий нейтрального атома, что объясняется увеличением эффективного заряда ядра и постоянной Ридберга для ионов.

Расчёты изотопического смещения в спектрах многоэлектронных атомов связаны с большими трудностями, так как для этих атомов отсутствуют точные значения волновых функций, которые необходимы для количественной оценки специфического смещения. Однако трудности эти были в ряде случаев преодолены и для спектров некоторых из упомянутых элементов были проведены вычисления, результаты которых приведены в таблице V. Наиболее подробные расчёты были сделаны Бредли и Куном<sup>56</sup>, а также Фредом, Томкинсом и другими<sup>57</sup> по изотопическому смещению в спектре гелия, что рассмотрено нами было выше. В спектре лития расчёты для трёх линий были проведены ещё в 1930—1931 гг. Хьюзом и Эккартом<sup>14, 62</sup> с целью проверки развитой ими теории специфического эффекта. Расчёты изотопического смещения в спектре бора были выполнены Опеховским и де-Врисом<sup>21</sup>, а затем более тщательно Винти<sup>23</sup>. Теоретическое определение изотопического смещения в спектре нейтрального атома углерода при помощи одноэлектронных волновых функций самосогласованного поля Хартри недавно было сделано А. П. Юцисом, А. С. Наконечным и Г. К. Цюнайтесом<sup>44</sup>. Количественная оценка специфического смещения в спектре кислорода дана Паркером и Хольмессом<sup>74</sup>. В спектре неона изотопическое смещение было рассчитано Бартлетом и Гиббонсом<sup>19</sup> и, наконец, в спектре магния расчёт был проведен Винти<sup>22</sup>.

Сравнение экспериментальных данных с теоретическими (см. табл. V, колонки 7, 10) показывает, на первый взгляд, довольно хорошее согласие почти по всем элементам, для которых произведены расчёты по изотопическому смещению. Исключением являются дуговые линии неона и магния, для которых отклонения экспериментальных данных от теоретических достигают 50% (табл. V, колонка 11). Вместе с тем следует отметить, что для спектров всех элементов теоретические данные несколько ниже экспериментальных результатов, причём в большинстве случаев расхождение превышает экспериментальную погрешность, получающуюся при измерении интервалов между компонентами изотопической структуры. Интересно сравнить разницу между экспериментальным и теоретическим смещением с величиной специфического смещения, полученного при помощи расчёта (табл. V, колонка 12). Оказывается, что недоучтённая часть изотопического смещения в спектрах He I, Li I, B II, Ne I и Mg I составляет от 30 до 1000% от специфического смещения. Как уже указывалось при обсуждении изотопического смещения термов гелия, систематическая разница между экспериментальными и теоретическими данными по изотопическому смещению имеет место не только для *P*-термов, но также и для *S*- и *D*-термов, которые, как это принято считать, должны испытывать только одно нормальное смещение.

В настоящее время, пожалуй, трудно сказать, объясняются ли упомянутые расхождения между экспериментальными и теоретическими данными неточностью используемых при теоретических расчётах волновых функций и приближённостью самих вычислений, или они являются результатом каких-то иных эффектов, которые вносят свою долю в изотопическое смещение термов и линий. Недавно этот вопрос был рассмотрен И. И. Гольдманом<sup>41</sup>, который считает, что при расчёте изотопического смещения в лёгких элементах, помимо нормального эффекта массы и специфического эффекта, вызванного обменным взаимодействием валентных электронов между собой, следует учитывать также обменное взаимодействие между валентными электронами и электронами заполненных оболочек, а также обменное взаимодействие между электронами заполненных оболочек. В прежних теоретических расчётах изотопическое смещение, обусловленное замкнутыми оболочками, не учитывалось, поскольку считалось, что эта часть смещения одинакова в начальном и в конечном состояниях атома. На самом же деле при оптических переходах меняется поле, в котором двигаются внутренние электроны и, следовательно, изменяются волновые функции и матричные элементы импульса, а потому смещение, вызванное замкнутой оболочкой, будет различным в начальном и конечном состояниях атома. В атомах с числом электронов меньше 10 рассматриваемая доля изотопического смещения обращается в нуль, поскольку в таких атомах имеется лишь одна заполненная оболочка. В атомах, число электронов у которых больше или равно 10, эта доля изотопического смещения не равна нулю. В таких атомах имеются по крайней мере две заполненные оболочки, орбитальный момент которых отличается на единицу. Этим можно объяснить тот факт, что теоретические расчёты по изотопическому смещению в спектрах лития, бора, углерода, азота и кислорода довольно хорошо согласуются с экспериментальными данными, в то время как по неону и магнию величина изотопического смещения, рассчитанная без учёта влияния замкнутых оболочек, лежит далеко за пределами ошибок эксперимента. К сожалению, развитые И. И. Гольдманом соображения не доведены для неона и магния до количественных расчётов.

Следует указать также на возможность объяснения отмеченных выше расхождений между экспериментальными и теоретическими данными по изотопическому смещению поляризацией атомной оболочки. Это явление обусловлено электростатическим взаимодействием электронов, которые, отталкиваясь друг от друга, стремятся расположиться по разные стороны от ядра. Поляризация атомной оболочки приводит к уменьшению содвижения ядра и действует, таким образом, в противоположном направлении по сравнению с нормальным массовым эффектом. Попытка количественно оценить изотопическое смещение, обусловленное эффектом поляризации, была предпринята для некоторых термов атома гелия<sup>42</sup>. Однако

оценка показала, что доля изотопического смещения, обусловленная этим эффектом, очень мала и не может полностью объяснить имеющиеся для гелия расхождения между теорией и экспериментом.

Подводя итоги, следует сказать, что изотопический эффект в спектрах лёгких элементов (от  $Z = 1$  до  $Z = 20$ ) изучен довольно полно. Наиболее полные экспериментальные данные собраны для 11 элементов (H, He, Li, B, C, N, O, Ne, Mg, Ar, Ca). Для большинства из этих элементов (исключая N и O) изотопическое смещение исследовано на дуговых и искровых линиях. Для ряда элементов найдено смещение в термах (H, He, Li, N, Ne, Mg, Ar). Недостаточно полно исследовано изотопическое смещение для Cl и K и совсем не изучено для Si и S. Для объяснения изотопического эффекта в атомных спектрах лёгких элементов развита, как мы видели, достаточно полная теория, согласно которой изотопическое смещение термов обусловлено содвижением ядра вследствие наличия врачательных электронных движений и корреляции этих движений в результате обменного взаимодействия между электронами. Однако детальные исследования показывают, что упомянутая теория изотопического эффекта в случае многоэлектронных атомов не объясняет полностью наблюдаемого изотопического смещения. Попытки учесть другие эффекты пока ещё не получили полного количественного подтверждения.

### 3. ИЗОТОПИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СПЕКТРАХ СРЕДНИХ ЭЛЕМЕНТОВ

В спектрах средних элементов изотопическое смещение очень мало. Для некоторых элементов изотопическое смещение в линиях доходит до  $0,001 \text{ см}^{-1}$  на 2 массовые единицы и по своей величине лежит на границе экспериментальных возможностей спектрографии. В изотопическом смещении для спектров средних элементов играют роль как эффект массы (нормальный и специфический), так и объёмный эффект (см. ниже). Смещения, обусловленные обоими эффектами для спектров средних элементов, малы и, кроме того, нормальное смещение и смещение, вызванное объёмным эффектом, всегда направлены в разные стороны. Для элементов с порядковым номером от  $Z = 20$  до  $Z = 30$  преобладающая доля в изотопическом смещении обусловлена эффектом массы, в то время как для элементов от  $Z = 40$  до  $Z = 55$  основное значение имеет объёмный эффект.

Наиболее подробные данные по изотопическому смещению в спектрах средних элементов в настоящее время получены для меди, цинка, циркония, молибдена, рутения, палладия, серебра, кадмия, олова и теллура.

В спектре меди изотопическое смещение исследовано между центрами тяжести компонент сверхтонкой структуры изотопов

$\text{Cu}^{65}$  и  $\text{Cu}^{63}$  на двух резонансных линиях  $\text{Cu I}$

$$3247,5 \text{ \AA} (4s^1 S_{1/2} - 4p^2 P_{3/2}), \quad 3274,0 \text{ \AA} (4s^2 S_{1/2} - 4p^2 P_{1/2})$$

и на трёх линиях  $\text{Cu I}$  с метастабильными уровнями

$$5105,5 \text{ \AA} (4s^2 2D_{5/2} - 4p^2 D_{3/2}), \quad 5700,2 \text{ \AA} (4s^2 2D_{3/2} - 4p^2 P_{3/2}),$$

$$5782,1 \text{ \AA} (4s^2 2D_{5/2} - 4p^2 P_{1/2})^{93-96}.$$

У всех линий смещение оказалось положительным. На основе измерений сверхтонкой и изотопической структуры найдено изотопическое смещение для основного состояния  $3d^9 4s^2 2S_{1/2}$  (оно оказалось равным  $-0,018 \text{ см}^{-1}$ ), а также смещения для двух метастабильных уровней  $3d^9 4s^2 2D_{5/2}$ ,  $3d^9 4s^2 2D_{3/2}$  (соответственно равные  $-0,085$  и  $-0,074 \text{ см}^{-1}$ )<sup>12</sup>. Отрицательный знак смещения означает, что центр тяжести терма более тяжёлого изотопа ( $\text{Cu}^{65}$ ) лежит глубже. Если вычесть из величины смещения этих термов нормальное смещение, подсчитанное по формуле (3), то остаток для терма  $^2S_{1/2}$  будет составлять  $-0,001 \text{ см}^{-1}$ , а остаток для термов  $^2D_{5/2}$  и  $^2D_{3/2}$  будет равен, соответственно,  $-0,071$  и  $-0,061 \text{ см}^{-1}$ . Такая большая разница между термами  $^2S$  и  $^2D$  не может быть объяснена объёмным эффектом, так как последний всего лишь в два раза больше для электронных конфигураций с  $s^2$ -электронами<sup>120</sup>. Отсюда следует, как это уже отмечалось Бартлетом и Гиббонсом<sup>19</sup>, что, повидимому, отсутствие одного электрона в  $3d$ -оболочке в случае сложной конфигурации  $3d^9 4s^2$  приводит к большому специальному смещению, которое в несколько раз превышает нормальное смещение и направлено по отношению к последнему в ту же сторону.

Изотопическое смещение в спектре цинка измерено между компонентами изотопов  $\text{Zn}^{64}$ ,  $\text{Zn}^{66}$ ,  $\text{Zn}^{68}$  на линиях:  $\text{Zn I}$  2138,6; 3075,9  $\text{\AA}$ <sup>98</sup> и  $\text{Zn II}$  5894,4; 6214,6; 6471,0; 7478,8  $\text{\AA}$ <sup>97</sup>. Для дуговых линий смещение оказалось положительным, для искровых отрицательным и очень большим. В таблице VI приведены экспериментальные данные по изотопическому смещению дуговых линий, а также нормальное смещение и разности  $\Delta v_{\text{экс}} - \Delta v_{\text{н}}$ .

Таблица VI

Изотопическое смещение между линиями изотопов  $\text{Zn}^{64}$  и  $\text{Zn}^{68}$

$\lambda (\text{\AA})$	Переход	$\Delta v_{\text{экс}}$ ( $\text{см}^{-1}$ )	$\Delta v_{\text{н}}$ ( $\text{см}^{-1}$ )	$\Delta v_{\text{экс}} - \Delta v_{\text{н}}$ ( $\text{см}^{-1}$ )
2138,6	$4s^2 1S_0 - 4s 4p^1 P_1$	+0,033	+0,023	+0,010
3075,9	$4s^2 1S_0 - 4s 4p^3 P_1$	+0,046	+0,016	+0,030

Сравнивая смещения этой пары линий, можно без всяких вычислений грубо оценить величину специфического смещения для этих линий. Поскольку верхние уровни для линий 2138,6 и 3075,9 Å принадлежат к одной и той же электронной конфигурации, а нижний уровень общий, то изотопическое смещение, обусловленное объёмным эффектом, будет у этих линий примерно одинаковое. Специфическое же смещение будет разное, так как линия 3075,9 Å является интеркомбинационной с верхним уровнем относящихся к триплетной системе термов. Согласно таблице VI разность  $\Delta\nu_{\text{экс}} - \Delta\nu_{\text{н}}$  для двух упомянутых линий отличается на 0,020  $\text{см}^{-1}$ . Учитывая вышесказанное, эта разница должна быть отнесена к специфическому смещению. Таким образом, уже отсюда видно, что специфическое смещение играет немалую роль, ибо по порядку величины оно приближается к экспериментальному значению изотопического смещения для рассматриваемых линий. Если же учесть, что теоретическая оценка изотопического смещения, обусловленного объёмным эффектом, даёт для этих линий цинка примерно —0,03  $\text{см}^{-1}$  (повидимому, это верхний предел), а средняя разность  $\Delta\nu_{\text{экс}} - \Delta\nu_{\text{н}}$  равна +0,020  $\text{см}^{-1}$ , то средняя величина специфического смещения должна равняться примерно +0,05  $\text{см}^{-1}$ . На искровых линиях цинка, как уже отмечалось, обнаружено большое отрицательное смещение между компонентами изотопов  $\text{Zn}^{64}$  и  $\text{Zn}^{68}$ , достигающее —0,189  $\text{см}^{-1}$ . Эти линии цинка принадлежат к переходам  $3d^{10}4p\ ^2P - 3d^94s^2\ ^2D$ . По аналогии с изотопическим смещением в спектре меди наличие большого отрицательного смещения на линиях Zn II можно объяснить большим специфическим смещением верхнего терма, принадлежащего к такой же конфигурации  $3d^94s^2$ .

Таким образом, аномально большое изотопическое смещение в спектрах меди и цинка (если сравнить его с изотопическим смещением соседних элементов: Ag, K, Ga, Se, Br, Kr), которое было в своё время отмечено Шюлером и Вейстмайером<sup>119</sup> и приписано ими объёмному эффекту с обратным направлением смещения (предполагалось, что ядра с большими массовыми числами имеют меньшие радиусы), обусловлено, как теперь установлено, аномально большим специфическим смещением. Исходя из этого, видно, что специфический эффект имеет важное значение при рассмотрении изотопического смещения для средних элементов. Поэтому для того, чтобы выделить в спектрах средних элементов изотопическое смещение, обусловленное объёмным эффектом, которое позволяет судить о некоторых свойствах ядер (например, об их радиусах), необходимо предварительно учесть эффект массы, в том числе и специфическое смещение.

Из более тяжёлых элементов, относящихся к средней части периодической системы элементов, остановимся сначала на цирконии, молибдене, рутении и палладии. Изотопическое смещение

в спектрах этих четырёх элементов было изучено недавно, и поскольку эти новые данные не вошли в сводные таблицы Брикса и Конфермана<sup>12</sup>, они приведены нами в таблице VII.

Характерно, что для линий этих четырёх элементов смещение оказалось отрицательным<sup>109–114</sup>, что соответствует объёмному эффекту. Если рассчитать нормальное смещение для всех приведённых в таблице VII спектральных линий и грубо учесть специфическое смещение, увеличив вдвое нормальное смещение, то, вычитая полученные значения из экспериментальных величин изотопического смещения, можно грубо оценить смещение, обусловленное объёмным эффектом. Сопоставление полученных таким образом данных показывает, что для циркония и молибдена объёмный эффект превосходит массовый эффект приблизительно в три раза, для рутения и палладия (линии 3489,8 и 3404,6 Å) — примерно в четыре раза. Для линий Pd I 8132,8 и 7961,1 Å объёмный эффект, повидимому, ещё больше, что обусловлено электронной конфигурацией  $s^2$ , к которой принадлежит нижний терм (см. выше).

Таблица VII

Изотопическое смещение в спектрах Zr, Mo, Ru, Pd

Элемент и тип атома	$\lambda$ (Å)	Переход	Изотопы	$\Delta\nu_{\text{эксп}}$ ( $\text{см}^{-1}$ )	$\Delta\nu_{\text{н}}$ ( $\text{см}^{-1}$ )
Zr I	4081,2	$4d^25s\ 5F_5 \rightarrow 4d^35p\ 5D_4$	Zr <sup>90</sup> —Zr <sup>94</sup>	−0,020	+0,0063
Mo I	5650,1	$4d^45s^2\ 5D_1 \rightarrow 4d^55p\ 5P_2$	Mo <sup>95</sup> —Mo <sup>97</sup>	в среднем −0,0126	+0,0020
	5689,1	$4d^45s^2\ 5D_1 \rightarrow 4d^55p\ 5P_1$			
	5791,8	$4d^45s^2\ 5D_2 \rightarrow 4d^55p\ 5P_1$			
	5858,3	$4d^45s^2\ 5D_3 \rightarrow 4d^55p\ 5P_3$			
	5888,3	$4d^45s^2\ 5D_3 \rightarrow 4d^55p\ 5P_2$			
	6030,7	$4d^45s^2\ 5D_4 \rightarrow 4d^55p\ 5P_3$			
Ru I	4554,5	$4d^75s\ 3F_4 \rightarrow 4d^75p\ 3G_5$	Ru <sup>96</sup> —Ru <sup>100</sup> Ru <sup>100</sup> —Ru <sup>102</sup> Ru <sup>102</sup> —Ru <sup>104</sup>	−0,030 −0,015 −0,016	+0,0024
Pd I	8132,8	$4d^85s^2\ 3F_4 \rightarrow 4d^95p\ 3D_3$	Pd <sup>106</sup> —Pd <sup>110</sup>	−0,0652	—
	7961,1	$4d^85s^2\ 3F_3 \rightarrow 4d^95p\ 1D_2$		−0,0298	+0,0012
	3489,8	$4d^95s\ 1D_2 \rightarrow 4d^95p\ 3D_1$	Pd <sup>108</sup> —Pd <sup>110</sup>	−0,016	+0,0027
	3404,6	$4d^95s\ 3D_3 \rightarrow 4d^95p\ 3F_4$			

Изотопическое смещение в спектре серебра измерено на нескольких дуговых и искровых линиях. Наиболее тщательно это было сделано Бриксом, Конферманом, Мартином и Вальхером<sup>118</sup> на разделенных изотопах  $\text{Ag}^{107}$  и  $\text{Ag}^{109}$ . Им удалось установить для искровых линий знак изотопического смещения (он оказался отрицательным), что не было сделано ранее Рассмусом<sup>116</sup>. Кроме того, в прежней интерпретации компонент сверхтонкой структуры резонансных линий  $\text{Ag I}$  3280,7 Å ( $5s^2 S_{1/2}$  —  $5p^2 P_{3/2}$ ) и 3382,9 Å ( $5s^2 S_{1/2}$  —  $5p^2 P_{1/2}$ )<sup>115, 117</sup> ими была вскрыта ошибка, в результате чего были существенно исправлены данные по магнитным моментам и по изотопическому смещению этих линий. Смещение между центрами тяжести компонент сверхтонкой структуры изотопов  $\text{Ag}^{107}$  и  $\text{Ag}^{109}$  оказалось равным — 0,015  $\text{см}^{-1}$  и по своему знаку отвечающим объёмному эффекту. Нормальное смещение для упомянутых линий  $\text{Ag}$  равно примерно + 0,0028  $\text{см}^{-1}$ . Если учесть, что экспериментальная величина смещения для резонансных линий щелочных элементов ( $\text{Li I}$ ,  $\text{Mg II}$ ,  $\text{K I}$ ), а также для  $\text{Cu I}$  превышает, в среднем, нормальное смещение не больше, чем в два раза, то грубо можно считать полное массовое смещение для резонансных линий серебра равным + 0,005  $\text{см}^{-1}$ . Это значит, что смещение, обусловленное объёмным эффектом, в случае этих линий достигает примерно — 0,020  $\text{см}^{-1}$ , т. е. по абсолютной величине оно приблизительно в 4 раза превосходит полное массовое (нормальное и специфическое) смещение.

Для кадмия изотопическое смещение исследовано между чётными изотопами с массовыми числами 110, 112, 114 на резонансной линии  $\text{Cd I}$  3261,1 Å ( $5s^2 ^1 S_0$  —  $5s5p ^3 P_1$ )<sup>120</sup> и на искровой линии  $\text{Cd II}$  4415,6 Å ( $4d^{10} 5p ^2 P_{1/2}$  —  $4d^9 5s^2 ^2 D_{5/2}$ )<sup>119, 120b</sup>. Для обеих линий смещение оказалось отрицательным, что опять-таки указывает на наличие объёмного эффекта. Расчёт показывает, что для термов  $^1 S_0$  и  $^3 P_1$  нормальное смещение между  $\text{Cd}^{110}$  —  $\text{Cd}^{112}$  равно соответственно — 0,0065 и — 0,0037  $\text{см}^{-1}$ . Если учесть, по аналогии со спектрами  $\text{He I}$ ,  $\text{Li II}$  и  $\text{Mg I}$ , что специфическое смещение для триплетного терма  $^3 P_1$  приблизительно вдвое уменьшает нормальное смещение этого терма, то для линии  $\text{Cd I}$  3261,1 Å полный массовый эффект будет равен примерно + 0,0046  $\text{см}^{-1}$ . Вычитая это значение из экспериментально найденного смещения (— 0,016  $\text{см}^{-1}$ ), можно грубо определить величину объёмного эффекта, который оказывается приблизительно равным — 0,021  $\text{см}^{-1}$ . Отсюда видно, что здесь, так же как и для серебра, изотопическое смещение, обусловленное объёмным эффектом, по абсолютной величине приблизительно в 4,5 раза больше полного массового смещения.

Количественная оценка объёмного эффекта в спектрах некоторых атомов с одним и двумя валентными электронами недавно была произведена И. И. Гольдманом<sup>41</sup>. С этой целью им был подсчитан полный эффект массы (нормальное и специфическое

смещения) с учётом взаимодействия между валентными электронами и электронами заполненных оболочек, согласно развитой им теории. Объёмный эффект ( $\Delta\nu_0$ ) был получен путём вычитания теоретически рассчитанного полного массового смещения ( $\Delta\nu_m$ ) из экспериментальной величины смещения ( $\Delta\nu_{\text{эксп}}$ ). Результаты для резонансных линий Cu, Zn, Rb, Ag, Cd и Ba приведены в таблице VIII, содержащей изотопические смещения при изменении массового числа на две единицы. Для Zn, Cd и Ba, где смещение измерено для нескольких пар чётных изотопов, взяты средние значения. Из таблицы VIII видно, что полное массовое смещение в спектрах Cu и Zn по абсолютной величине примерно в 1,5—2 раза больше смещения, обусловленного объёмным эффектом. В спектрах же Ag, Cd и Ba, наоборот, объёмный эффект примерно во столько же раз больше массового смещения. Следует отметить, что вычисленные И. И. Гольдманом изотопические смещения для Ag и Cd, обусловленные объёмным эффектом, в 1,5—2 раза больше эмпирических оценок Брикса, Конфермана и др.<sup>118, 120</sup>.

Таблица VIII

Объёмный эффект на  $\Delta A = 2$  в спектрах средних элементов

Элемент и тип атома	$\lambda$ (Å)	Переход	$\Delta\nu_{\text{эксп}}$ ( $\text{см}^{-1}$ )	$\Delta\nu_m$ ( $\text{см}^{-1}$ )	$\Delta\nu_0$ ( $\text{см}^{-1}$ )
Cu I	3274,0	$4s\ 2S_{1/2} - 4p\ 2P_{3/2}$	0,018	0,0358	-0,018
Zn I	2138,6	$4s^2\ 1S_0 - 4s4p\ 1P_1$	0,0165	0,0476	-0,031
	3075,9	$4s^2\ 1S_0 - 4s4p\ 3P_1$	0,023	0,055	-0,032
Rb I	7800,2	$5s\ 2S_{1/2} - 5p\ 2P_{3/2}$	0,003	0,0093	-0,010
Ag I	3280,7	$5s\ 2S_{1/2} - 5p\ 2P_{3/2}$	-0,015	0,0182	-0,033
	3382,9	$5s\ 2S_{1/2} - 5p\ 2P_{1/2}$	-0,015	0,018	-0,033
Cd I	3261,1	$5s^2\ 1S_0 - 5s5p\ 3P_1$	-0,0147	0,0241	-0,039
Ba I	5535,5	$6s^2\ 1S_0 - 6s6p\ 1P_1$	-0,0022	0,0063	-0,0085
Ba II	4554,0	$6s\ 2S_{1/2} - 6p\ 2P_{3/2}$	-0,0054	0,0094	-0,0148
	4934,1	$6s\ 2S_{1/2} - 6p\ 2P_{1/2}$	-0,0048	0,0093	-0,0141

Недавно изотопическое смещение в спектре кадмия и олова было измерено при помощи обогащенных проб на линиях CdII 4415,6 Å и SnII 6453,6 Å<sup>120a</sup>. До этой работы изотопическое смещение в спектрах SnI<sup>123</sup> и SnII<sup>121, 122</sup> хотя и было обнаружено, но не было промерено. Вновь полученные результаты представлены в таблице IX, где дано смещение между четными изотопами,

Таблица IX

<i>A</i>	110—112	112—114	114—116	116—118	118—120	120—122	122—124
Cd	—0,0533	—0,0479	—0,0344	—	—	—	—
Sn	—	—0,0067	—0,0061	—0,0044	—0,0044	—0,0012	—0,0017

выраженное в  $\text{см}^{-1}$ . Если из полученных данных вычесть нормальное смещение и принять за единицу смещения интервалы между изотопами Cd<sup>110</sup>—Cd<sup>112</sup> и Sn<sup>112</sup>—Sn<sup>114</sup> с изонейтронными ядрами, то относительное смещение между другими изонейтронными парами изотопов можно представить следующим образом:

<i>N</i>	62—64	64—66	66—68	68—70	70—72	72—74
Cd	1,00	0,90	0,63	—	—	—
Sn	1,00	0,93	0,72	0,72	0,32	0,39

Эти данные показывают, что наблюдается подобие в относительном смещении между изонейтронными парами изотопов кадмия и олова. Можно, казалось бы, отметить, что такое подобие отсутствует между изонейтронными изотопами олова и теллура<sup>126</sup> в области *N* от 68 до 74. Однако сделать такое заключение пока что невозможно, так как нет полной уверенности в надежном измерении интервалов между изотопами олова  $\Delta\nu$  (120—122) и  $\Delta\nu$  (122—124).

Изотопическое смещение в спектре теллура изучено на двух искровых линиях 4006,5 Å ( $5s5p^4 4P_{5/2} - 5p^2 ({}^3P_0) 6p_{3/2}$ ) и 4048,9 Å ( $5s5p^4 4P_{3/2} - [5p^2 ({}^3P_1) 6p]_{3/2}$ ) при помощи обогащенных проб<sup>126</sup>.

Структура обеих линий и интервалы между компонентами в пределах экспериментальных ошибок опыта оказались одинаковыми. В качестве примера на рис. 5 дана схематическая изотопическая



Рис. 5. Изотопическая структура линии  
Te II 4006,5 Å.

структуря линии 4006,5 Å. Вверху, против вертикальных линий, изображающих собой компоненты изотопов, указаны массовые числа. Внизу даны интервалы между компонентами в волновых числах ( $10^{-3} \text{ см}^{-1}$ ) измеренные с точностью до  $\pm 0,003 \text{ см}^{-1}$ . Штрихованнными линиями отмечены центры тяжести компонент сверхтонкой структуры для нечетных изотопов. Смещение в двух упомянутых линиях теллура положительное. Кроме того, оказывается, что центры тяжести нечетных изотопов дополнительно сдвинуты в сторону более легких четных изотопов. Можно отметить также, что интервалы между компонентами  $\text{Te}^{124}$  —  $\text{Te}^{126}$  на обеих линиях в среднем примерно в 1,7 раза больше интервалов между другими четными изотопами. Это аномально большое смещение обнаруживается на изотопах, ядра которых состоят из 72 и 74 нейтронов.

К средним элементам можно отнести также барий. Изотопический эффект в спектре бария исследован на обогащенных изотопах с массовыми числами 134, 135, 136, 137, 138  $\text{Ba}^{130}$ . В таблице X даны экспериментальные результаты по изотопическому смещению трёх линий относительно компоненты изотопа  $\text{Ba}^{138}$  (точность измерений  $\pm 0,0007 \text{ см}^{-1}$ ). Смещение на всех линиях отрицательное.

Таблица X

Изотопическое смещение в спектре Ba

Элемент и тип атома	$\lambda$ (Å)	Массовые числа изотопов				
		138	137	136	135	134
Ba I	5535,5	0,0	-0,0052	-0,0022	-0,0074	-0,0044
Ba II	4554,0	0,0	-0,0064	-0,0054	-0,0126	-0,0108
Ba II	4934,1	0,0	-0,0060	-0,0048	-0,0111	-0,0096

Обращает на себя внимание несколько необычное расположение компонент (для нечётных изотопов имеются в виду центры тяжести) для линий Ba I (138, 136, 134, 137, 135) и Ba II (138, 136, 137, 134, 135). Однако И. И. Гольдман<sup>41</sup> показал, что если исключить массовый эффект, то оставшееся смещение, обусловленное объёмным эффектом, даст одинаковую последовательность расположения изотопов для линий Ba I и Ba II с характерным для тяжёлых элементов дополнительным сдвигом нечётных изотопов в сторону более лёгких чётных изотопов.

Изотопическое смещение в спектрах остальных средних элементов изучено весьма неполно. Эффект обнаружен в спектрах Ga II<sup>99</sup>, Ge I<sup>99a</sup>, Kr I<sup>103, 104</sup>, Rb I<sup>106, 107</sup>, Rb II<sup>105</sup>, Sb I<sup>124</sup>, Sb II<sup>125</sup>, Xe I<sup>127, 128</sup>. Оказалось, что изотопическое смещение между компонентами изотопов с разницей в массах  $\Delta M = 2$  колеблется в пределах 0,001—0,005  $\text{см}^{-1}$ <sup>12</sup>. В спектрах Se II<sup>100</sup>, Br I<sup>101</sup>, Br II<sup>102</sup>, Sr II<sup>108</sup> смещение лежит за пределами экспериментальных возможностей и не было поэтому обнаружено. Для 5 элементов изотопическое смещение до сих пор не измерено (Ti, Cr, Fe, Ni, In).

В заключение отметим, что изотопическое смещение в спектрах криптона и ксенона по абсолютной величине примерно одинаково, по знаку же смещение в спектре криптона положительное, в спектре ксенона — отрицательное. Отсюда, учитывая анализ изотопического смещения в спектрах циркония и молибдена (см. выше), можно сказать, что, повидимому, в области между криптоном и цирконием массовый и объёмный эффекты вызывают приблизительно равные смещения энергетических уровней.

#### 4. ИЗОТОПИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СПЕКТРАХ ТЯЖЁЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

##### а) Теория объёмного эффекта

Экспериментальный материал по изотопическому эффекту в спектрах лёгких и средних элементов показывает, что изотопическое смещение в термах, а также и в линиях быстро падает от элемента к элементу по мере возрастания порядкового номера  $Z$ . В районе рубидия смещение приближается к нулю и, далее, изменив знак, начинает возрастать с увеличением  $Z$ , достигая для актинидных элементов таких же значений, как в спектрах гелия и лития. Теория массового эффекта, вполне удовлетворительно объясняя изотопическое смещение в спектрах лёгких элементов, становится, как мы видели, недостаточной для объяснения изотопического смещения в спектрах средних элементов.

В спектрах тяжёлых элементов массовый эффект неизмеримо мал и при помощи его нельзя объяснить ни величины, ни знака

изотопического смещения. Поэтому уже в начальный период развития спектроскопических работ по исследованию изотопического эффекта было ясно, что основное значение для изотопического смещения в спектрах тяжёлых элементов имеет не масса, а какие-то иные свойства ядра. В 1931 г. Бартлет<sup>13</sup> указал, что поскольку более тяжёлые изотопы одного и того же элемента имеют больший радиус, электрическое поле внутри таких ядер должно быть слабее и энергия связи электронов должна быть меньше, чем в случае лёгких изотопов. В 1932 г. Рака<sup>16</sup>, Розенталь и Брейт<sup>17</sup> разработали теорию объёмного эффекта для объяснения изотопического смещения в спектрах тяжёлых элементов. Эта теория была проверена Брайтом<sup>18</sup> на опубликованном до этого экспериментальном материале по изотопическому смещению в спектрах Hg, Tl и Pb. Позже теория объёмного эффекта была уточнена Брохом<sup>24</sup> и Я. А. Смородинским<sup>25</sup> и подробно рассмотрена Крауфордом и Шаулой<sup>29</sup>, Бриксом и Конферманом<sup>30</sup>, Д. Д. Иваненко<sup>6</sup>, Хумбахом<sup>38</sup>, Бодмером<sup>42, 456</sup>, Вилетсом, Хиллем и Фордом<sup>49</sup> и др.

Объёмный эффект в изотопическом смещении, имеющий специфически квантово-механический характер, обусловлен отклонением поля вблизи ядра от чисто кулоновского вследствие конечных размеров ядра. Если представить себе ядро в виде точечного заряда, то электростатический потенциал ядра вплоть до расстояний  $r = 0$  будет кулоновским. В этом случае энергия взаимодействия электрона с ядром определяется только зарядом ядра, и поэтому энергетические уровни различных изотопов одного и того же элемента не будут испытывать смещения. В случае ядер с конечным размером вне ядра господствует кулоновское поле, потенциал которого равен

$$V = -\frac{Ze^2}{r},$$

где  $r > R_0$  ( $R_0$  — радиус ядра). Внутри ядра, т. е. при  $r < R_0$ , потенциал будет несколько преуменьшен по сравнению с быстрым возрастанием абсолютного значения кулоновского потенциала при уменьшении  $r$ , т. е. кулоновское взаимодействие ядра с электроном будет несколько ослаблено.

В грубом приближении можно считать, что для тяжёлых ядер заряд распределён равномерно по поверхности шарового ядра. В этом случае электростатический потенциал внутри ядра будет постоянным:

$$V_t = -\frac{Ze^2}{R_0}.$$

Расстояние от центра ядра, на котором начинает проявляться упомянутое отклонение от кулоновского поля, принято считать за радиус ядра. Согласно «капельной» модели ядра это расстояние

пропорционально корню кубическому из массового числа:

$$R_0 = r_0 A^{1/3}, \quad (12)$$

причём для тяжёлых ядер множитель  $r_0 = 1,2 \cdot 10^{-13}$  см. Исходя из этого, видно, что радиус ядра возрастает с увеличением  $A$ . Это изменение радиуса ядра с изменением массового числа приводит к тому, что для различных изотопов одного и того же элемента отклонение от кулоновского поля начинается на различном расстоянии от центра ядра, а именно, у лёгких изотопов на меньшем расстоянии, чем у тяжёлых изотопов. Вследствие этого у электронов, которые проникают в зону ядра, связь с ядром для самых лёгких изотопов будет сильнее. Это значит, что энергетические уровни (или центры тяжести подуровней сверхтонкой структуры) самого лёгкого изотопа будут лежать ниже, уровни же более тяжёлых изотопов будут располагаться выше, в соответствии с их массовыми числами.

Уменьшение энергии связи оптического электрона или сдвиг уровней для случая ядра конечных размеров, по сравнению с точечным ядром, вычисляется при помощи теории возмущений. Ниже приведён окончательный результат, полученный Рака, Розенталем и Брайтом<sup>16, 17</sup> для  $s$ -электрона\*):

$$\Delta W = \frac{8\pi(1+\gamma)}{[\Gamma(2\gamma+1)]^2} \left( \frac{2Z}{a_H} \right)^{2\gamma-2} \psi^2(0) \frac{Ze^2 R_0^2 \gamma}{2\gamma(2\gamma+1)}, \quad (13)$$

где  $a_H = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 me^2}$  — радиус первой боровской орбиты для водорода,  $\psi^2(0)$  — квадрат нерелятивистской волновой функции при  $r = 0$  для рассматриваемого состояния  $s$ -электрона, выражающий вероятность нахождения электрона в том месте, где расположено ядро,  $\gamma = (1 - Z^2 \alpha^2)^{1/2}$ , причём  $\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc}$  — постоянная тонкой структуры. Исходя из формулы, видно, что смещение энергетических уровней в сторону уменьшения связи электрона с ядром зависит от радиуса ядра. При данном  $Z$  для изотопов с меньшим массовым числом, т. е. с меньшим  $R_0$ , смещение будет меньше, чем для более тяжёлых изотопов. Отсюда ясно, что в случае объёмного эффекта уровни более лёгких изотопов лежат глубже.

Для того чтобы найти изотопическое смещение в уровнях между изотопами с разностью радиусов  $\delta R_0$  при взаимодействии  $s$ -электрона с ядром, необходимо продифференцировать по  $R_0$  выражение (13). Переходя к термам и вводя обозначение

$$\frac{2Z R_0}{a_H} = y_0, \quad \frac{e^2}{2hc} = R_\infty a_H,$$

\*). Вывод этой формулы был воспроизведён позже в ряде работ других авторов<sup>3, 6, 8</sup>.

получим:

$$\Delta T = \frac{\delta \Delta W}{hc} = \frac{4\pi R_\infty a_H^3 \psi^2(0)}{Z} \frac{1+\gamma}{[\Gamma(2\gamma+1)]^2} B y_0^{2\gamma} \frac{\delta R_0}{R_0}, \quad (14)$$

где  $R_\infty = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3 c}$  — постоянная Ридберга, а множитель  $B = \frac{1}{2\gamma+1}$  характеризует распределение заряда в ядре. Формула (14) не меняет своего вида при изменении формы распределения заряда; меняется только множитель  $B$ . Так, если считать, что заряд равномерно распределён по всему объёму ядра, то потенциал внутри ядра можно представить следующим образом:

$$V_i = \left[ -\frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left( \frac{r}{R_0} \right)^2 \right] \frac{Ze^2}{R_0};$$

в этом случае

$$B = \frac{3}{(2\gamma+1)(2\gamma+3)}.$$

Наиболее точное значение нерелятивистской плотности электронов  $\psi^2(0)$  даёт выражение, часто применяемое при вычислении магнитных моментов по сверхтонкой структуре спектров<sup>3</sup>

$$\psi^2(0) = \frac{Z_i Z_0^2}{\pi a_H^3 n^{*3}} \left( 1 - \frac{d\sigma}{dn} \right), \quad (15)$$

где  $Z_i$  — эффективный заряд ядра для внутренней области ( $Z_i \approx Z$  для  $s$ -электрона),  $Z_0$  — эффективный заряд ядра во внешней области (для нейтрального атома  $Z_0 = 1$ , для однократно ионизованного  $Z_0 = 2$  и т. д.),  $n^*$  — эффективное квантовое число  $\left( n^{*2} = \frac{R_\infty Z_0^2}{T} \right)$ ,  $\sigma$  — квантовый дефект. Подставляя выражение (15) в формулу (14), окончательно получаем изотопическое смещение в термах для  $s$ -электрона относительно предела серии:

$$\Delta T = \frac{4R_\infty Z_0^2}{n^{*3}} \left( 1 - \frac{d\sigma}{dn} \right) \frac{1+\gamma}{[\Gamma(2\gamma+1)]^2} B y_0^{2\gamma} \frac{\delta R_0}{R_0}, \quad (16)$$

где  $\frac{d\sigma}{dn}$  — производная квантового дефекта по соответствующим квантовым числам, представляющая собой разность ридберговских поправок для данного терма и последующего терма данной серии, численное значение которой может быть найдено<sup>29, 30</sup>;  $\frac{\delta R_0}{R_0}$  — относительное изменение радиуса ядра, характеризующее изменение распределения протонов при переходе от одного изотопа к другому.

На основе формулы (16), выражающей объёмный эффект в изотопическом смещении, можно сделать следующие выводы:

1. Смещение возрастает с ростом заряда и радиуса ядра, т. е. для наиболее тяжёлых элементов изотопическое смещение будет наибольшим.

2. Изотопическое смещение в спектрах тяжёлых элементов пропорционально приращению массовых чисел, так как согласно формуле (12) приращение радиусов равно:

$$\frac{\delta R_0}{R_0} = \frac{\delta M}{3M}. \quad (17)$$

3. В пределах одной и той же серии термов данного элемента изотопическое смещение стремится к нулю с ростом эффективного квантового числа, так как  $\Delta T$  обратно пропорционально  $n^{*3}$ .

Исходя из теории объёмного эффекта, видно, что изотопическое смещение должно увеличиваться с возрастанием числа проникающих к ядру электронов, а также от степени их проникновения. Согласно законам квантовой механики наиболее проникающими являются  $s$ -электроны, поэтому для них объёмный эффект будет наибольшим. Для других оболочек с  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -электронами при одинаковом главном квантовом числе изотопическое смещение несравненно меньше смещения, обусловленного  $s$ -электронами. Из них только в случае  $p$ -электронов смещение достигает заметных величин. Теоретически, например, установлено, что изотопическое смещение в термах для  $b_{p_{1/2}}$ -электронов составляет примерно  $1/20$  от смещения  $b_s$ -электронов<sup>18</sup>.

Более строгий вывод формулы изотопического смещения по методу возмущения граничных условий<sup>24, 25</sup>, основанный на учёте изменения волновой функции в области ядра, показывает, что в формулу (16) необходимо добавить, согласно Я. А Смородинскому<sup>26</sup>, новый множитель

$$\xi = \frac{2\gamma^2 (2 - \gamma) (1 + 2\gamma)}{(1 + \gamma) (2 + \gamma)}. \quad (18)$$

Для лёгких ядер, когда  $\gamma = 1$ ,  $\xi$  стремится к 1. Для тяжёлых элементов множитель  $\xi$  заметно отличается от 1, так, например, для ртути  $\xi = 0,8$ . Можно также отметить, что согласно Крауфорду и Шаулу<sup>29</sup> в случае таллия изотопическое смещение, вычисленное по формуле (16), примерно на 35% превышает смещение, полученное по методу Броха<sup>24</sup>. Отсюда ясно, что упомянутое уточнение при расчёте изотопического смещения имеет для тяжёлых элементов существенное значение.

В этой связи следует упомянуть также о выводе формулы изотопического смещения для спектров тяжёлых элементов

Д. Д. Иваненко и А. Ф. Цандером<sup>27, 6</sup>, которые отказались от приближённого метода возмущений и положили в основу вывода «уточнённые» волновые функции электронов, учитывающие конечность размеров ядра. Полученные ими поправки тоже могут быть выражены в виде особого множителя в формуле изотопического смещения, который для ртути достигает 0,9.

Кроме этих поправок, связанных с более строгим теоретическим выводом формулы, при оценке величины изотопического смещения необходимо учитывать взаимное экранирование оптических электронов и экранирование внутренних электронов оптическими, а также взаимное возмущение внешних электронных конфигураций. Всё это вносит, если их не учитывать, заметные искажения в теоретические результаты при подсчёте изотопического смещения на основе объёмной теории.

#### б) Экспериментальные данные

К группе тяжёлых элементов, где изотопическое смещение в спектрах обусловлено в основном объёмным эффектом, можно отнести элементы, начиная с порядкового номера  $Z = 58$  и выше. Массовое смещение в спектрах тяжёлых элементов, повидимому, очень мало. Это следует из того факта, что изотопическое смещение в них определяется числом  $s$ -электронов, а не величиной и характером термов и что триплетные и синглетные термы дают приблизительно равные смещения. Однако до сих пор не было сделано расчётов по оценке массового смещения в спектрах тяжёлых элементов, и поэтому невозможно с уверенностью сказать, можно ли полностью пренебречь в данном случае эффектом массы.

Следует отметить, что по изотопическому смещению в спектрах тяжёлых элементов собраны довольно обширные экспериментальные данные как по числу исследованных изотопов, так и по числу изученных спектральных линий. Однако материала всё ещё недостаточно для критического сопоставления его с теорией. Прежде всего для многих элементов изотопическое смещение, измеренное на линиях, не всегда удается перенести на термы, нормируя (или относя) их к границе серии, где смещение равно нулю. Последнее объясняется тем, что для любого терма, когда оптический электрон имеет большое значение главного квантового числа, разница энергии связи этого электрона с ядром для различных изотопов должна быть малой и стремиться к нулю около границы серии. Если смещения в термах находятся таким образом, то они приблизительно равны смещениям термов, обусловленным оптическим электроном. При нормировке относительно границы серии возникают трудности, так как линии, относящиеся к границе серии, обычно не наблюдаются. Поэтому там, где возможно, используется экстраполяция

по измеренным смещениям линий одной и той же серии. Такая экстраполяция даёт довольно точные результаты, если удаётся проследить ход изотопического смещения для нескольких членов одной серии относительно предельного значения, которое принимается затем в качестве изотопического смещения постоянного (неменяющегося) терма (см., например, гелий<sup>56, 57</sup>). Следует, однако, иметь в виду, что довольно часто некоторые из термов данной серии бывают возмущены «сложным» термом, не принадлежащим к данной серии. В этом случае возмущённые термы испытывают аномальное изотопическое смещение и упомянутая выше экстраполяция становится затруднительной.

Гораздо проще перейти от смещения в линиях к смещению в термах, если взять какой-то терм, заведомо не испытывающий смещения. Тогда, рассматривая линии, связанные с этим термом соответствующими переходами, можно найти для других термов их смещения по отношению к выбранному в качестве исходного. Такую нормировку можно продолжать и дальше, используя спектральные линии с промеренным изотопическим смещением, у которых один из термов имеет известное смещение на основе предыдущей нормировки. В качестве исходного терма для нормировки могут быть использованы термы, относящиеся к конфигурациям с  $p_{3/2}$ ,  $d_{5/2}$  или  $d_{7/2}$ -электронам, которые обладают ничтожно малым смещением. С этой же целью может быть использован любой терм, относящийся к конфигурациям с  $p_{1/2}$ - и даже  $s$ -электроном при высоком значении главного квантового числа  $n$ . Следует всё же отметить, что такая нормировка приводит к некоторой постоянной ошибке, которая определяется погрешностью в оценке смещения исходного терма.

Изотопическое смещение в той или иной степени измерено для спектров всех тяжёлых элементов, которые состоят из двух или более стабильных изотопов, а также для некоторых элементов с радиоактивными изотопами. Наиболее полные данные получены для W, Os, Pt, Hg, Tl, Pb, редкоземельных элементов: Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Yb и некоторых актинидных элементов: Th, U, Pu, Am. Изотопическое смещение в спектрах Dy, Hf, Re, Ir, Bi изучено слабо. В таблицах Брикса и Копфермана<sup>12</sup> собраны все данные по изотопическому смещению в спектрах, полученные до 1952 г. Не вдаваясь в подробное описание экспериментального материала по каждому элементу в отдельности, мы остановимся главным образом на более поздних результатах, а также на характерных экспериментальных особенностях изотопического смещения в спектрах тяжёлых элементов.

Изотопическое смещение в дуговом спектре вольфрама изучалось многими исследователями<sup>153-158</sup>. Наиболее надёжные и полные результаты были получены недавно Муракава<sup>158</sup>, который измерил

смещение на 55 линиях между изотопами с массовыми числами 182, 184, 186 и определил смещение для 29 термов. В случае спектра вольфрама установлено, что на всех линиях смещения  $\Delta\nu$  (182—184) несколько больше, чем  $\Delta\nu$  (184—186). Согласно Муракава

$$\frac{\Delta\nu(182 - 184)}{\Delta\nu(184 - 186)} = 1,206 \pm 0,010.$$

Если принять интервал  $\Delta\nu$  (182—184) за единицу, то относительное положение чётных изотопов можно представить так:

<i>A</i>	180	182	184	186
Относительное положение . .	0,90	0	1	1,83

Установлено, что центр тяжести компонент нечётного изотопа  $W^{183}$  располагается посередине между  $W^{182}$  и  $W^{184}$ . Смещение в термах положительное, т. е. терм более лёгкого изотопа располагается ниже.

Изотопическое смещение в спектре осмия изучено на 8 дуговых линиях между чётными изотопами 186, 188, 190 и  $192^{160, 161}$ . Смещение для всех линий оказалось отрицательным. Относительное положение компонент чётных изотопов выглядит так:

<i>A</i>	186	188	190	192
Относительное положение	0	1	1,90	2,72

Изотопическое смещение в спектре платины обнаружено на многих дуговых линиях  $163, 164, 165$ . Ниже дано относительное положение компонент изотопов на основе четырёх линий (3408,1, 4442,5, 5369,0 и 5390,8 Å):

<i>A</i>	194	193	196	198
Относительное положение	0	0,44	1	2,04

На рис. 6 в качестве примера показана схематическая структура двух дуговых линий платины, где наряду с чётными изотопами отмечено пунктирной линией положение центра тяжести нечётного изотопа. Из приведённых данных видно, что в то время, как компоненты чётных изотопов располагаются на равных расстояниях друг от друга, изотопов нечётного попадает не в середину интервала центра тяжести нечётного изотопа

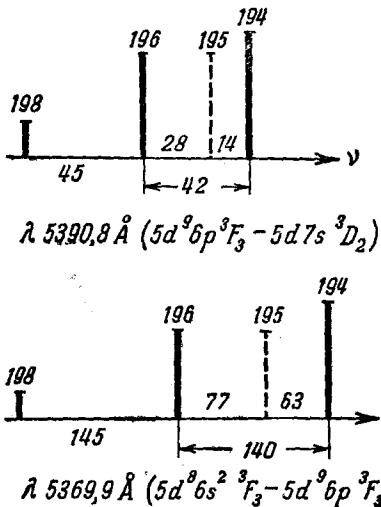


Рис. 6. Изотопическая структура двух линий Pt.

вала  $\Delta\nu$  (194—196), а несколько смещён в сторону изотопа с меньшим массовым числом.

В спектре платины установлено изотопическое смещение 34 термов для нейтрального атома относительно уровня  $5d^{10} 1S_0$ . Во всех этих термах смещение оказалось положительным. В таблице XI приведены полученные данные для некоторых характерных термов, принадлежащих к различным электронным конфигурациям<sup>12</sup>. Легко видеть, что наибольшее смещение испытывают термы, принадлежащие к конфигурации  $5d^8 6s^2$ , в которую входят два проникающих  $6s$ -электрона. Смещение в термах конфигураций  $5d^9 6s$ ,  $5d^9 6s7s$ ,  $5d^9 6s6p$ , имеющих только один  $6s$ -электрон, примерно в 2 раза меньше. Смещение в термах конфигурации  $5d^9 6p$ , в которой отсутствует  $s$ -электрон, ещё меньше. В термах более сложных конфигураций  $5d^8 6s6p$ , включающих  $s$ - и  $p$ -электроны, наблюдаются значительные колебания изотопического смещения, что обусловлено заметной долей  $p_{1/2}$ -электрона в общем изотопическом эффекту в термах смещении. Из данных по изотопическому

фигураций  $5d^96s$  и  $5d^97s$  видно, что смещение сильно уменьшается с ростом главного квантового числа. Можно отметить, что в пределах одного и того же мультиплета величина изотопического смещения в термах изменяется в очень незначительных пределах.

Таблица XI

Изотопическое смещение  $\Delta T$  (194—196) в термах Pt

Электрон- ная кон- фигурация	Символ терма	$\Delta T$ ( $\text{см}^{-1}$ )	Электрон- ная кон- фигурация	Символ терма	$\Delta T$ ( $\text{см}^{-1}$ )
$5d^86s^2$	$^3F_4$ $^3F_3$ $^3F_2$	+0,203 +0,202 +0,200	$5d^46s$	$^3D_3$ $^3D_2$ $^3D_1$	+0,082 +0,117 +0,090
$5d^86s7s$	$^5F_5$ $^5F_4$	+0,107 +0,107	$5d^96p$	$^3F_3$ $^3F_4$	+0,056 +0,030
$5d^86s6p$	$^5F_5$ $^5F_4$ $^5D_3$ $^5D_2$	+0,112 +0,107 +0,085 +0,050	$5d^97s$	$^3D_3$ $^3D_2$	+0,020 +0,012
			$5d^{10}$	$^1S_0$	0

Исследованию изотопического эффекта в спектре ртути с самого начала было уделено большое внимание. В результате получены обширные данные по спектрам Hg I<sup>166, 167, 168, 174</sup>, Hg II<sup>168, 171</sup> и Hg III<sup>171, 175</sup>, которые собраны в таблицах Брикса и Конфермана<sup>12</sup>. В спектре Hg I заметное изотопическое смещение обнаружено на 7 линиях (2536,5; 4358,3; 5460,7; 5675,9; 6072,6; 6234,4; 6716,4 Å). Относительное положение компонент изотопов определяется следующим образом:

A	198	199	200	201	202	204
Относительное положение . .	-0,94	-0,80	0	0,30	1	1,98

В качестве примера на рис. 7 показана изотопическая структура двух линий ртути с разным направлением смещения. Вертикальными линиями отмечено положение компонент для чётных и положение центров тяжести для нечётных изотопов. Так же, как и в спектре платины, на всех линиях ртути центры тяжести нечётных изотопов сохраняют последовательность в массовых числах чётных изотопов, однако нечётные изотопы обладают дополнительным сдвигом в сторону более лёгкого чётного изотопа.

На основе изотопических сдвигов в линиях найдено<sup>12</sup> смещение для некоторых термов при нормировке к терму  $5d^{10}6s6p\ ^3P_1$ . На рис. 8 показана схема смещения термов для нейтрального

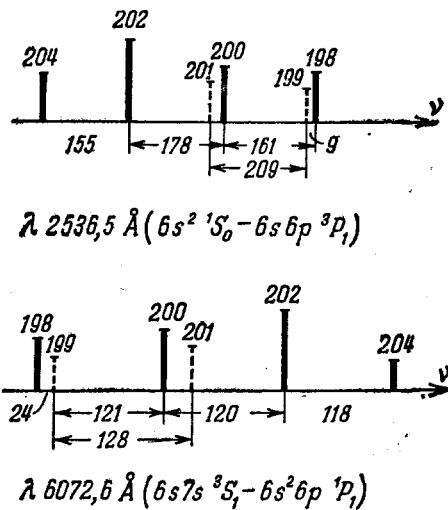
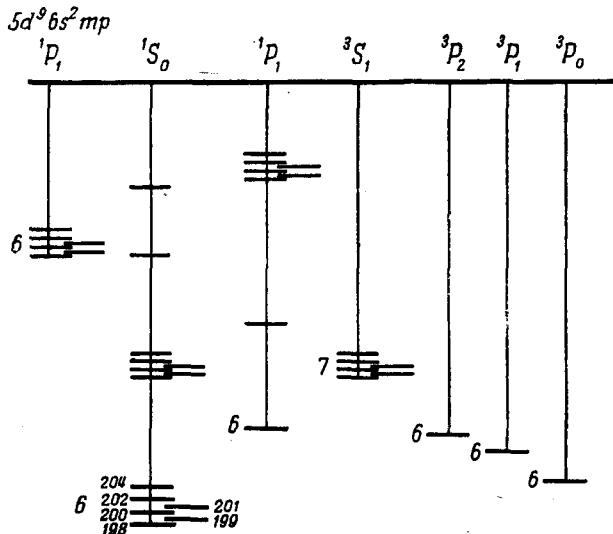


Рис. 7. Изотопическая структура двух линий Hg I.

атома ртути<sup>166,4</sup>. На всех термах смещение положительное. Наибольшее смещение испытывают термы  $5d^{10}6s^2\ ^1S_0$ ,  $5d^96s^26p\ ^1P_1$ , электронные конфигурации которых включают группу  $s^2$ -электронов. В случае серии  $^1S_0$ -термов наибольшее смещение, как это обычно наблюдается, испытывает самый глубокий терм. Смещение здесь быстро уменьшается вверх по серии, так что у терма  $5d^{10}6s8s\ ^1S_0$  смещение уже невозможно измерить. Смещение в терме  $5d^{10}6s7s\ ^3S_1$  настолько мало и так быстро уменьшается вверх по серии, что в более высоких термах его уже невозможно обнаружить. В случае серии  $5d^{10}6smp\ ^1P_1$  получается наоборот; более высокий терм  $8p\ ^1P_1$  испытывает большое смещение, тогда как терм  $6p\ ^1P_1$  не смещается. Это отступление от общего правила объясняется возмущениями близколежащих энергетических уровней сходной квантовой природы. Исходя из схемы изотопического смещения энергетических уровней (рис. 8), легко понять, что на линиях, которые соответствуют переходам с несмешённого терма на смешённый (или с мало смешённого терма на терм с большим изотопическим смещением), будет проявляться отрицательное смещение (линия 2536,5 Å, рис. 7), тогда как при обратной картине в линиях будет получаться положительное смещение (линия 6072,6 Å рис. 7).

На линиях и термах Hg II и Hg III наблюдаются те же закономерности, которые характерны для спектра Hg I. Следует, однако, отметить, что изотопическое смещение возрастает с ростом крат-



$(6s^2 \ ^1S_0 - 6s6p \ ^3P_0)$  и  $2967,5 \text{ \AA}$  ( $6s6p \ ^3P_0 - 6s6d \ ^1D_2$ ). Каждая из этих линий соответствует переходу между синглетной и триплетной системами термов, т. е. является интеркомбинационной линией. Хотя эти линии и противоречат правилу отбора  $\Delta s = 0$  (интеркомбинации запрещены), однако у атомов многих элементов такие переходы возникают (например, Zn, Cd, Hg). Число и интенсивность интеркомбинационных линий увеличивается, как известно, с возрастанием атомного номера элемента. В спектре ртути самой яркой интеркомбинационной линией является резонансная линия  $2536,5 \text{ \AA}$  ( $6s^2 \ ^1S_0 - 6s6p \ ^3P_1$ ). Сверхтонкая и изотопическая структура этой линии обусловлена магнитным расщеплением и изотопическим смещением. В отличие от неё, три рассматриваемые интеркомбинационные линии ртути —  $2269,8$ ;  $2655,8$ ;  $2967,5 \text{ \AA}$  — являются запрещёнными, так как они противоречат другому правилу отбора:  $\Delta J = 0, \pm 1$  (кроме  $J_1 = 0 \rightarrow J_2 = 0$ ). Однако эти три линии были обнаружены ещё в 1927 г. Вудом и Рэлеем. Изучая структуру линии  $2655,8 \text{ \AA}$ , Мразовский нашёл, что она состоит всего лишь из двух компонент, которые принадлежат нечётным изотопам  $\text{Hg}^{199}$  и  $\text{Hg}^{201}$ . Точно так же линии  $2269,8$  и  $2967,5 \text{ \AA}$  состоят всего лишь из четырёх компонент, из которых одна принадлежит изотопу  $\text{Hg}^{199}$ , а три другие — изотопу  $\text{Hg}^{201}$ . Структура этих линий совсем не включает компонент чётных изотопов.

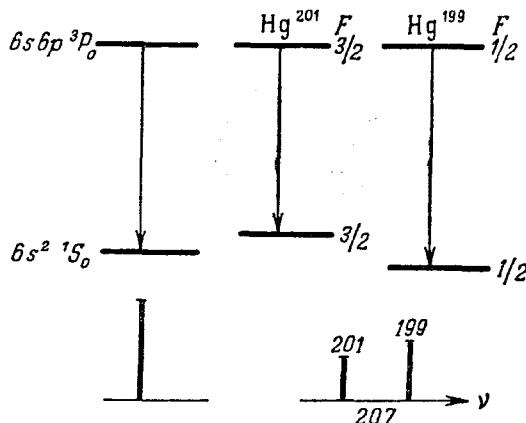


Рис. 9. Схема переходов и структура линии  $\text{Hg I } 2655,8 \text{ \AA}$ .

Для объяснения этого явления рассмотрим, исходя из схемы переходов, структуру линии  $2655,8 \text{ \AA}$ , которая приведена нами на рис. 9. Слева здесь дан переход для нерасщеплённой линии ртути, которая появляется в спектре несмотря на то, что переход  $J_1 = 0 \rightarrow J_2 = 0$  запрещён. Этот запрет является промежуточным и не

всегда выполняется, так как необходимо учитывать ещё влияние магнитного момента ядра. Запрет справедлив, если магнитный момент ядра равен нулю, и может не выполняться, если магнитный момент не равен нулю. Поэтому, если для линии 2655,8 Å рассматривать сверхтонкую структуру, применяя правила отбора  $\Delta F = 0, \pm 1$  (кроме  $F_1 = 0 \rightarrow F_2 = 0$ ), то в случае чётных изотопов запрет подтверждается, так как для верхнего и нижнего уровня  $F = J + I = 0$ . Для нечётных изотопов, наоборот, запрет будет снят, так как в случае  $\text{Hg}^{199} I = \frac{1}{2}$ , вследствие чего для обоих уровней  $F = \frac{1}{2}$ , в случае же  $\text{Hg}^{201} I = \frac{3}{2}$  и, следовательно, для обоих уровней  $F = \frac{3}{2}$ . Отсюда, согласно схеме переходов, представленной на рис. 9 справа, получается структура из двух компонент только нечётных изотопов, что и было обнаружено на опыте. Опеховский<sup>170</sup> подсчитал соотношение интенсивностей этих двух компонент и нашёл хорошее согласие с экспериментом.

На рис. 10 представлена схема переходов для линии 2269,8 Å, которая полностью объясняет структуру этой линии, состоящей

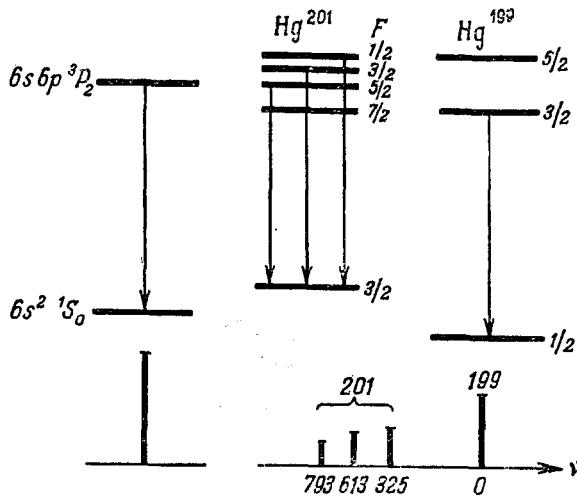


Рис. 10. Схема переходов и структура линии  $\text{Hg I}$  2269,8 Å.

согласно Мразовскому из одной компоненты изотопа  $\text{Hg}^{199}$  и трёх компонент изотопа  $\text{Hg}^{201}$ . Результаты Мразовского для линии 2967,5 Å были подтверждены позже на ртути, полученной в результате ядерной реакции при бомбардировке золота нейтронами<sup>171</sup>.

Изотопическое смещение в спектре таллия найдено по сверхтонкой структуре изотопов  $\text{Tl}^{203}$  и  $\text{Tl}^{205}$  для спектральных линий нейтрального атома, а также однократно и двукратно ионизованных

атомов<sup>176—179</sup>. На основе этих данных получено<sup>12</sup> смещение в термах Tl I, Tl II, Tl III.

В приведённой ниже таблице XIII сопоставлены данные по изотопическому смещению в термах для атомов разной степени ионизации, а также данные по смещению термов при возраста-

Таблица XIII  
Изотопическое смещение  $\Delta T$  (203—205) в термах Tl

Степень ионизации	Электронная конфигурация	Символ терма	$\Delta T$ ( $\text{см}^{-1}$ )
Tl I	$5d^{10}6s^26p$	$^2P_{1/2}$	0
	$5d^{10}6s^28p$	$^2P_{1/2}$	+0,060
Tl II	$5d^96s^26p$	$1_2$	+0,350
	$5d^{10}6s7s$	$^1S_0$	+0,060
	$5d^{10}6s8s$	$^1S_0$	+0,015
	$5d^{10}6s9s$	$^1S_0$	0,000
Tl III	$5d^96s^2$	$2_{3/2}$	+0,710
	$5d^{10}6s$	$^2S_{1/2}$	+0,380
	$5d^{10}7s$	$^2S_{1/2}$	+0,090
	$5d^{10}8s$	$^2S_{1/2}$	+0,046
	$5d^{10}9s$	$^2S_{1/2}$	+0,000

нии главного квантового числа. Здесь проявляются те же самые закономерности в изотопическом смещении, которые были уже отмечены нами в случае платины и ртути. Следует особо отметить наличие в термах Tl II отрицательных смещений<sup>12</sup>, которые характерны для конфигураций  $5d^{10}6p^2$ . В этих термах уровень более лёгкого изотопа лежит выше уровня тяжёлого изотопа, что находится в противоречии с объёмной теорией изотопического смещения. Пока ещё нет достаточно надёжного объяснения этого явления, однако можно предполагать, что такое ненормальное расположение термов объясняется возмущениями близко лежащих уровней.

Обширные данные по изотопическому смещению в линиях и термах свинца собраны для Pb I и Pb II<sup>180—184</sup>, Pb III<sup>185</sup> и Pb IV<sup>186</sup>, которые в обобщённом виде даны в таблицах Брикса и Конфермана<sup>12</sup>. В термах свинца проявляются те же закономер-

ности в изотопическом смещении, которые отмечены нами в случае платины, ртути и таллия. Упомянем только, что так же, как и в случае Tl II, в термах Pb III конфигураций  $5d^{10}6p^2$  и  $5d^{10}6s6d$  имеет место отрицательное смещение.

Большое внимание в последние годы было уделено промеру интервалов в изотопическом смещении между чётными изотопами свинца \*). В результате, на основе экспериментального материала в спектрах Pb I и Pb II найдено следующее расположение компонент изотопов в относительных единицах:

<i>A</i>	204	206	207	208	210
Относительное положение . . . . .	-0,90	0	0,38	1	2,74

На рис. 11 в качестве примера приведена структура линии Pb I 4057,8 Å ( $6s^26p^2 {}^3P_2 - 6s^26p7s {}^3P_1$ ) с тщательно промеренными расстояниями между компонентами. Наряду с характерным

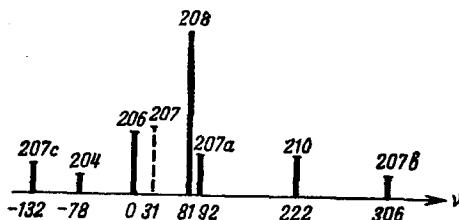


Рис. 11. Изотопическая и сверхтонкая структура линии Pb I 4057,8 Å (пунктирной линией отмечен центр тяжести сверхтонкой структуры изотопа  $Pb^{207}$ ).

дополнительным сдвигом центра тяжести чётно-нечётного изотопа в сторону изотопов меньших массовых чисел на линиях свинца проявляется сильное отклонение от эквидистантности в интервалах между чётными изотопами. Действительно, путём тщательных измерений многих линий Pb I и Pb II, используя обогащённые пробы  $^{187-191, 193}$ , установлено, что

$$\frac{\Delta\nu(204-206)}{\Delta\nu(206-208)} = 0,90 \pm 0,01.$$

\*) Начиная с 1949 г. опубликовано 7 работ, выполненных на обогащённых изотопах свинца  $^{187-193}$ .

Ещё больший «скакок» в изотопическом смещении для свинца недавно найден между стабильным изотопом  $Pb^{208}$  и радиоактивным свинцом  $RaD$  ( $Pb^{210}$ ) на линии  $4057,8 \text{ \AA}$  (рис. 11). По данным Брикса, Копфермана и др.<sup>192</sup> оказалось:

$$\Delta\nu (208 - 210) = 0,143 \pm 0,003 \text{ см}^{-1},$$

$$\frac{\Delta\nu (208-210)}{\Delta\nu (206-208)} = 1,74 \pm 0,05.$$

Следует отметить, что указанная аномалия в изотопическом смещении в спектре происходит при добавке к заполненной оболочке со 126 нейtronами новой пары нейtronов.

В заключение отметим, что в пределах элементов этой группы некоторые данные по изотопическому смещению давно уже получены для дуговых линий гафния<sup>152</sup> и рения<sup>189</sup>. В спектре иридия изотопическое смещение найдено между изотопами  $Ir^{191}$  —  $Ir^{193}$  для линий  $Ir I 3513,6$  и  $3800,1 \text{ \AA}$ ; оно оказалось равным соответственно  $-0,071$  и  $-0,063 \text{ см}^{-1}$ <sup>162</sup>. Недавно изотопическое смещение ( $\pm 0,12 \text{ см}^{-1}$ ) обнаружено<sup>194</sup> в спектре висмута на линии  $Bi I 3067,7 \text{ \AA}$  между стабильным изотопом  $Bi^{209}$  и радиоактивным висмутом  $RaE$  ( $Bi^{210}$ ).

Большое внимание за последние годы было уделено исследованию изотопического смещения в спектрах элементов редкоземельного ряда. Достаточно отметить, что из 26 работ, посвящённых этому вопросу, 18 работ выполнено в течение 1949—1954 гг. Повышенный интерес к этой проблеме объясняется тем, что в спектрах редкоземельных элементов были обнаружены аномальные явления в изотопическом смещении, имеющие важное значение для теории изотопического смещения, а также для теории строения ядра. Изотопическое смещение в той или иной степени изучено в спектрах всех редкоземельных элементов, которые состоят более чем из одного стабильного изотопа ( $Ce$ ,  $Nd$ ,  $Sm$ ,  $Gd$ ,  $Dy$ ,  $Er$ ,  $Yb$ ).

В спектре церия изотопическое смещение исследовано<sup>131</sup> на 9 искровых линиях между компонентами изотопов  $Ce^{140}$  и  $Ce^{142}$ . В среднем смещение оказалось равным  $-0,054 \text{ см}^{-1}$ . Если сопоставить эту величину с изотопическим смещением в спектре  $Va II$ , которое достигает всего  $\pm 0,005 \text{ см}^{-1}$ , то, уже исходя из этого, видно, что в спектре церия имеет место «скакок» в изотопическом смещении, который происходит при добавлении к заполненной оболочке с 82 нейtronами новой пары нейtronов. Однако вопрос о наличии аномалии в изотопическом смещении для линий церия оставался открытым, так как для её доказательства необходимо было сравнить найденное смещение  $\Delta\nu (140-142)$  со смещением между компонентами изотопов

$\text{Ce}^{136} - \text{Ce}^{138} - \text{Ce}^{140}$ . Попытка доказать эту аномалию была уже предпринята Муракава и Россом<sup>132</sup> на обогащённой пробе церия, в которой содержание изотопа  $\text{Ce}^{138}$  было доведено до 4,4% (вместо 0,25% в естественной пробе). Максимально возможное расстояние между изотопами  $\text{Ce}^{138}$  и  $\text{Ce}^{140}$  было грубо оценено по линии Ce II 4628,2 Å как равное 0,029  $\text{см}^{-1}$ , т. е. оно составляет примерно половину интервала между компонентами изотопов  $\text{Ce}^{140}$  и  $\text{Ce}^{142}$ . Этому же вопросу посвящена опубликованная недавно работа Appoe<sup>133</sup>, который при помощи двух обогащённых проб ( $\text{Ce}^{138}$  — 13,1%,  $\text{Ce}^{136}$  — 22,3% и 30%) нашёл, что изотопическая структура  $\text{Ce}^{136} - \text{Ce}^{138} - \text{Ce}^{140}$  очень узкая. Для многих линий эта структура не даёт даже заметного уширения линий и по грубой оценке автора составляет всего 6% от смещения  $\text{Ce}^{140} - \text{Ce}^{142}$ . Следует отметить, что эти довольно странные результаты нуждаются в проверке. В то же время, повидимому, можно считать доказанным «скачок» в изотопическом смещении между изотопами, ядра которых состоят из 82 и 84 нейтронов.

Особый интерес в группе редкоземельных элементов представляет изотопическое смещение в спектрах самария и неодима. Ещё в 1934 г., исследуя линию Sm I 5320,6 Å, Шюлер и Шмидт<sup>135</sup> обнаружили аномальное смещение между компонентами чётно-чётных изотопов  $\text{Sm}^{150} - \text{Sm}^{152}$ . Аномальность проявлялась в том, что расстояние между компонентами  $\text{Sm}^{150} - \text{Sm}^{152}$  было примерно вдвое больше расстояний между любой другой парой чётно-чётных изотопов, которые между собой были приблизительно одинаковы. В дальнейшем такие же результаты были получены С. Э. Фришем и М. П. Ванюковым<sup>137</sup> на линиях Sm I 5320,6 и 5251,9 Å, а затем подробно исследованы Бриксом и Копферманом<sup>138</sup> на линиях Sm I 5251,9, 5979,4, 6588,9 и 6671,5 Å.

Относительное положение компонент в изотопической структуре упомянутых линий можно представить в виде следующей таблицы:

A	144	147	148	149	150	152	154
Относительное положение . .	0	1,42	2	2,27	3,14	4,81	5,72

В качестве примера на рис. 12 дана изотопическая структура линий Sm 5320,6 Å, где отмечены интервалы между компонентами изотопов. Из таблицы видно, что отношение  $\frac{\Delta\nu(150 - 152)}{1/3\Delta\nu(144 - 150)} = 1,59$  и что в спектре самария имеет место чётно-нечётный добавочный

сдвиг. Такое же явление было обнаружено Клинкенбергом<sup>134</sup> при исследовании изотопического смещения в спектре неодима. Отно-

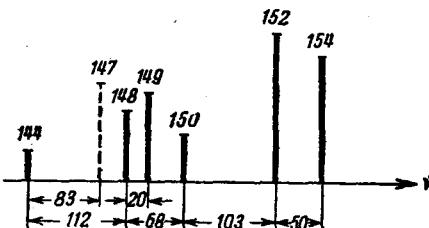


Рис. 12. Изотопическая структура линии SmI 5320,6 Å.

сительное положение компонент изотопов неодима, полученное на основе линий NdI 4569,7, 4618,1 и 4678,5, дано в нижеследующей таблице:

A	142	144	146	148	150
Относительное положение . . . .	0	1,03	2	3,08	4,73

Аномально большое смещение наблюдается также между изотопами Nd<sup>148</sup> — Nd<sup>150</sup>. Отношение между интервалами

$$\frac{\Delta\nu (148 - 150)}{\frac{1}{3} \Delta\nu (142 - 148)} = \frac{1,65}{1,02} = 1,62$$

совпадает по величине со значением, полученным для самария.

Сопоставляя аномальное смещение в спектрах самария и неодима, легко видеть, что в обоих случаях оно происходит между изотопами, ядра которых состоят из 88 и 90 нейтронов. Это значит, что «скакок» в изотопическом смещении связан здесь с добавкой к 88 нейtronам следующей, 45-й пары нейтронов.

Следует отметить, что сравнительно большое смещение наблюдается<sup>141, 142</sup> в спектре европия между изотопами Eu<sup>151</sup> — Eu<sup>152</sup>. Это безусловно связано с наличием у ядер двух упомянутых изотопов такого же числа нейтронов (88 и 90), которое характерно для аномального смещения в спектре неодима и самария. Хотя аномальность изотопического смещения на линиях европия показать невозможно, так как европий имеет только два стабильных изотопа, однако в аномальности можно убедиться из сопоставления смещения в двух изоэлектронных спектрах EuI и GdII. Согласно экспериментальным данным смещение основного уровня

$4f^76s^2\ ^8S_{7/2}$ , Eu I между изотопами  $\text{Eu}^{151} - \text{Eu}^{153}$  достигает  $^{12} + 0,250 \text{ см}^{-1}$ , в то время как для основного уровня  $4f^76s^2\ ^8S_{7/2}$ , Gd II смещение между изотопами  $\text{Gd}^{158} - \text{Gd}^{160}$  равно  $^{143} + 0,115 \text{ см}^{-1}$ . Поскольку у атомов Eu I и Gd II электронные оболочки одинаковы, большое изотопическое смещение в спектре европия связано с какими-то особенностями в строении ядра европия. Аномальное смещение должно проявляться также и в спектре гадолиния между изотопами  $\text{Gd}^{152} - \text{Gd}^{154}$ , ядра которых имеют  $N = 88$  и  $90$ . Однако в естественном гадолинии эти изотопы присутствуют в концентрациях  $0,2\%$  и  $2,16\%$ , что недостаточно для их спектроскопического определения. Для решений этой задачи необходимы обогащённые изотопы.

Наиболее подробные данные по изотопическому эффекту в спектрах редкоземельных элементов имеются по самарии  $^{135}-140$ . Новые результаты недавно получены по европию  $^{142}$ . Обширный материал за последние два года собран по гадолинию  $^{144}-146$  и эрбию  $^{148}, 149$ . Имеются некоторые данные по иттербию  $^{150}, 151$  и диспрозию  $^{147}$ . Анализ всех этих данных показывает, что в спектрах редкоземельных элементов проявляются те же самые закономерности в изотопическом смещении, которые характерны для тяжёлых элементов. Для самария, например, установлено наличие дополнительного сдвига нечётных изотопов относительно чётных. В спектрах самария, европия и гадолиния обнаружено заметно большее смещение для искровых линий, чем для дуговых. Оказалось, что наибольшее смещение в этих элементах испытывают термы, относящиеся к конфигурациям с  $s^2$ -электронами; примерно в 2 раза меньшее смещение наблюдается на термах  $sp$ -конфигураций, и чисто малые смещения получаются для термов  $d^2$ - и  $pd$ -конфигураций.

Из наличия связи между электронными конфигурациями атома и смещением спектральных линий видно, что данные по изотопическому смещению могут служить вспомогательным средством для классификации спектров  $^{10}$ . В качестве примера приведём работу Брикса  $^{139}$ , который сопоставил свои измерения по изотопическому смещению в спектре Sm I со схемой термов, разделив все линии самария на несколько групп по величине и по направлению смещения. На основе этих данных Брикс подтвердил, в основном, ранее установленную классификацию дугового спектра самария. Кроме этого, он нашёл 4 новых нечётных терма, классифицировал вновь 5 линий и исправил для четырёх линий прежнюю классификацию. Такую же цель преследовали Макнелли и Смит  $^{140}$ , измерив изотопическое смещение для 400 линий самария между компонентами  $\text{Sm}^{144}$  и  $\text{Sm}^{154}$  при помощи двух обогащённых проб ( $\text{Sm}^{144} - 72,13\%$ ,  $\text{Sm}^{154} - 92,1\%$ ). Отметим также попытку в какой-то степени расшифровать на основе изотопического смещения совсем неклассифицированный спектр эрбия  $^{148}-149$ ,

которая позволила получить некоторые, хотя далеко не полные, но довольно убедительные данные по электронным конфигурациям для различных переходов.

Изотопический эффект в спектрах актинидных элементов исследован для тория, урана, плутония и америция. В спектре тория изотопическое смещение промерено примерно на 250 дуговых и искровых линиях<sup>195</sup> между компонентами основного изотопа  $\text{Th}^{232}$  и изотопа  $\text{Th}^{230}$  (ионий), получающегося в результате радиоактивного распада урана. На основе этих данных получено относительное смещение в термах  $\text{Th}\text{I}$  и  $\text{Th}\text{II}$ . Смещение для всех термов оказалось положительным.

На рис. 13 показаны пределы изотопического смещения в термах для различных электронных конфигураций  $\text{Th}\text{II}$ . Исходя

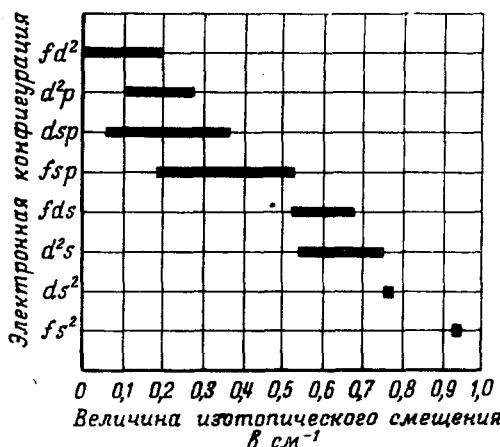


Рис. 13. Изотопическое смещение в термах различных электронных конфигураций  $\text{Th}$ .

из этих данных, видно, что и здесь наибольшее смещение испытывают термы, относящиеся к конфигурациям  $5f7s^2$  и  $6d7s^2$ ; наименьшее смещение наблюдается для термов конфигураций  $5f6d^2$ . Следует отметить, что в тяжёлых атомах со сложной электронной оболочкой между близколежащими уровнями происходит взаимодействие. В результате этого положение каждого уровня обусловлено не только его собственной функцией, но зависит также от собственных функций соседних уровней других конфигураций. Такое смещение конфигураций не только затрудняет интерпретацию данных изотопического смещения в термах, но также является причиной трудностей в установлении типа связи между электронами и типа электронных конфигураций для уровней тяжёлых атомов.

Изотопическое смещение в спектре урана было впервые обнаружено Андерсоном и Вайтом<sup>196</sup>, а затем более подробно изучено другими исследователями<sup>197-199</sup>. Из литературных данных в настоящее время известно изотопическое смещение для трёх дуговых и 12 искровых линий, на основе которых найдено относительное смещение для 9 термов однажды ионизованного атома<sup>12</sup>. Экспериментальные материалы показывают, что линии ионов испытывают большие смещения, чем линии нейтрального атома. Так же, как в спектрах ртути и платины, изотопическое смещение зависит от электронных конфигураций. Все линии, нижние термы которых относятся к конфигурациям с проникающими  $s^2$ - и  $s$ -электронами, имеют большое отрицательное смещение. Линии, нижние термы которых принадлежат к более высоким электронным конфигурациям с непроникающими  $f$ - и  $d$ -электронами, испытывают меньшее и только положительное смещение. Подобно ртути, у урана установлено наличие возмущений между уровнями. На линии  $U\text{ II }4244,4\text{ \AA}$  обнаружен чётно-нечётный сдвиг, что представлено на рис. 14.

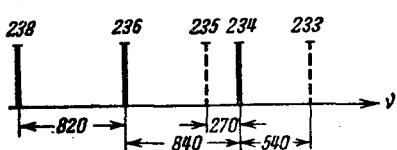


Рис. 14. Изотопическая структура линии  $U\text{ II }4244,4\text{ \AA}$ .

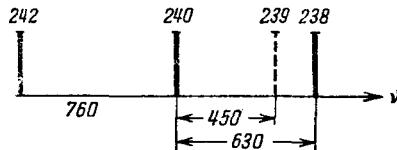


Рис. 15. Изотопическая структура линии  $Ru\text{ II }4021,4\text{ \AA}$ .

Изотопическое смещение в спектре плутония промерено<sup>200</sup> в области  $3370-4020\text{ \AA}$  на 20 линиях между изотопами  $Ru^{238}$  —  $Ru^{240}$ . На четырёх из этих линий найдено смещение между изотопами  $Ru^{239}$  —  $Ru^{240}$ . На рис. 15 показана изотопическая структура линии  $Ru\text{ II }4021,4\text{ \AA}$  с четырьмя изотопами. Здесь также наблюдается дополнительный сдвиг компоненты нечётного изотопа в сторону изотопов меньших массовых чисел.

В спектре америция изотопическое смещение измерено<sup>201</sup> на 28 линиях между изотопами  $Am^{241}$  и  $Am^{243}$ . Обнаружены как отрицательные, так и положительные сдвиги. Наибольшее смещение испытывают линии  $2938,96$  и  $3258,62\text{ \AA}$ , для которых  $\Delta\nu$  ( $241-243$ ) равны соответственно  $0,80$  и  $0,75\text{ cm}^{-1}$ .

Представленные выше данные показывают, что в изотопическом эффекте актинидных элементов проявляются те же закономерности, что и найденные для других тяжёлых элементов. Из экспериментальных данных видно, что изотопическое смещение в спектрах актинидов сильно превышает по величине изотопическое смещение в спектрах предыдущих тяжёлых элементов ( $Hg$ ,  $Tl$ ,  $Pb$ ). Можно считать поэтому, что так же, как и в случае редкоземельных

элементов, в области актинидов имеет место «скакок» в изотопическом смещении.

Рассматривая на основе экспериментальных материалов изотопическое смещение в спектрах тяжёлых элементов, можно прийти к следующим выводам:

1. Компоненты изотопов или их центры тяжести располагаются в изотопической структуре линий в порядке массовых чисел.

2. Для большинства элементов с чётным  $Z$  компоненты чётно-чётных изотопов располагаются (в пределах 10% точности) на равных расстояниях друг от друга.

3. Центры тяжести компонент чётно-нечётных изотопов испытывают дополнительный сдвиг (по отношению к чётно-чётным) в сторону изотопов меньших массовых чисел.

4. Относительные расстояния между компонентами изотопов (или их центрами тяжести) более или менее постоянны и характеризуют больше элемент, чем конкретную линию нейтрального атома или одного из его ионов.

5. В спектрах Ce, Nd, Sm и Pb имеет место аномально большое смещение между чётными изотопами  $Ce^{140} - Ce^{142}$ ,  $Nd^{148} - Nd^{150}$ ,  $Sm^{150} - Sm^{152}$ ,  $Pb^{208} - Pb^{210}$ , которое приблизительно в два раза превышает смещение между другими парами чётных изотопов того же самого элемента. Заметное возрастание изотопического смещения по сравнению с соседними элементами наблюдается в спектрах европия, тория, урана, плутония и америция.

6. Для нечётных изотопов наблюдаются изменения в относительных расстояниях между центрами тяжести их компонент. Такие же флуктуации имеют место и для чётных изотопов, хотя они и не выходят за пределы экспериментальных ошибок.

7. Изотопическое смещение для искровых линий больше, чем для дуговых, причём смещение в линиях и термах возрастает с порядком ионизации атома.

8. Наибольшее смещение испытывают термы, относящиеся к конфигурациям с проникающими  $s^2$ -электронами. Термы конфигураций с одним  $s$ -электроном имеют примерно в два раза меньшее смещение. Термы конфигураций, в которых отсутствуют проникающие  $s$ -электроны, испытывают обычно очень небольшое смещение.

9. Изотопическое смещение в термах уменьшается с ростом главного квантового числа: для нижнего терма данной серии оно имеет наибольшее значение и дальше быстро уменьшается вверх по серии.

10. Для термов одного и того же мультиплета изотопическое смещение остаётся приблизительно постоянным, т. е. оно не зависит от квантового числа  $J$ .

Следует иметь в виду, что некоторые из упомянутых выше закономерностей в изотопическом смещении бывают иногда искажены взаимным возмущением термов и эффектом экранировки электронов.

в) Сравнение экспериментальных  
и теоретических данных

Систематическое сравнение экспериментальных данных по изотопическому смещению термов в Pb IV, Tl II, Hg II, Pt I, Re I, Yb I для s-электронов с теоретическими данными было впервые выполнено Копферманом<sup>3</sup>. Им было показано, что изотопическое смещение в термах, вычисленное на основе объёмного эффекта, в несколько раз превышает экспериментальные величины.

Позже более точные данные в этом направлении были получены Крауфордом и Шаулоу<sup>29</sup> для изоэлектронных спектров Hg II, Tl III, Pb IV. Ими была учтена поправка, связанная с более точным выводом формулы изотопического смещения<sup>24, 25</sup>, а также принят во внимание эффект экранировки электронов. Основываясь на равномерном распределении заряда по объёму ядра, они подсчитали изотопическое смещение между чётными изотопами по формулам (16), (17) при  $R_0 = 1,5 \cdot 10^{-13} A^{1/3}$  \*). Оказалось, что теоретические данные по изотопическому смещению в термах в два раза больше экспериментальных данных. Это несоответствие ещё больше увеличивается, если принять, что заряд ядра распределён равномерно по поверхности ядра.

Для многих элементов обстоятельные данные по сравнению теории с экспериментом были получены в последние годы Бриксом, Копферманом и их сотрудниками<sup>9, 30, 36, 38, 114, 118, 120, 131</sup>. Для того чтобы сравнивать сопоставимые величины, характеризующие изотопическое смещение независимо от внешней структуры атома, Брикс и Копферман<sup>30</sup> представили формулу (16) в следующем виде:

$$\Delta T = \frac{Z_0^2}{n^{2/3}} \left( 1 - \frac{d\sigma}{dn} \right) C, \quad (19)$$

где величина

$$C = 4R_\infty \frac{1 + \gamma}{[\Gamma(2\gamma + 1)]^2} B y_0^{2\gamma} \frac{\delta R_0}{R_0} \quad (20)$$

представляет собой постоянную изотопического смещения, зависящую только от модели ядра и его заряда. Теоретическое значение этой величины  $C_t$  может быть рассчитано по формуле (20), если радиус ядра принять равным

$$R_0 = r_0 A^{1/3}.$$

Экспериментальное значение постоянной изотопического смещения  $C_e$  может быть найдено по формуле (19), если в неё подставить  $\Delta T$ , найденное из опыта.

\*) В настоящее время установлено, что  $R_0 = 1,2 \cdot 10^{-13} A^{1/3}$  см (см. ниже).

На рис. 16 дана зависимость постоянной изотопического смещения между двумя изотопами с  $\Delta A = 2$  от числа протонов в ядре <sup>8, 45, 138</sup>. Здесь теоретическая зависимость изображена прямыми линиями для  $r_0 = 1,5 \cdot 10^{-13}$  и  $r_0 = 1,1 \cdot 10^{-13}$ , а экспериментальные данные представлены отдельными точками, выражающими постоянную изотопического смещения (с пределами погрешности) для одной или нескольких пар изотопов ряда элементов. На рис. 17 те же самые данные по сравнению теории с экспериментом <sup>36, 43</sup> представлены

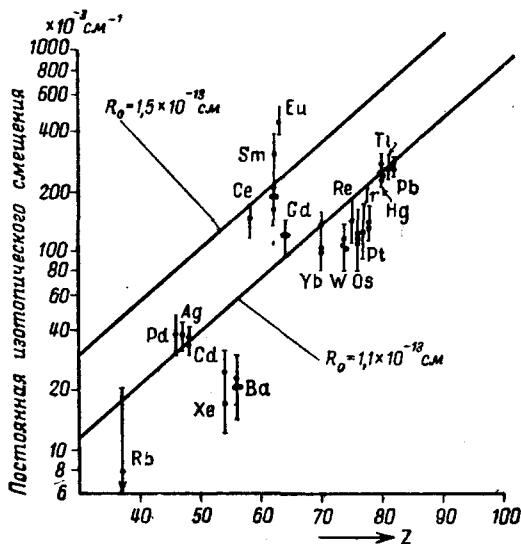


Рис. 16. Изменение постоянных изотопического смещения  $C_9$  и  $C_{11}$  в зависимости от  $Z$ .

несколько иначе. Здесь дано отношение экспериментальной величины смещения для  $\Delta A = \Delta N = 2$  к теоретическому значению, полученному для случая равномерно распределённого заряда по объёму ядра при  $R_0 = 1,4 \cdot 10^{-13} A^{1/3}$ . Это отношение отложено на графике для ряда элементов в виде отдельных точек в зависимости от числа нейтронов в ядре.

Приведённые на рис. 16 и 17 данные показывают, что изотопическое смещение возрастает с ростом порядкового номера элемента. Если оценить ошибки расчёта и эффект экранирования, то для большинства элементов изотопическое смещение, найденное из опыта, оказывается в два раза меньше теоретического. В области редкоземельных элементов, а именно в спектрах церия, неодима, самария и европия, имеет место резкое увеличение изотопического смещения. Такие «скакки», хотя и менее выраженные, наблюдаются в районе между рубидием и палладием, а также в спектре свинца.

Таким образом, из сравнения экспериментальных данных с теорией объёмного эффекта вытекают две особенности изотопического смещения в спектрах тяжёлых элементов:

1. Наблюдаемое изотопическое смещение в спектрах тяжёлых элементов в среднем приблизительно в два раза меньше, чем предсказывает теория объёмного эффекта.

2. Изотопическое смещение изменяется с ростом числа протонов и нейтронов в ядре не везде равномерно; в некоторых областях наблюдаются довольно резкие «скачки» изотопического смещения.

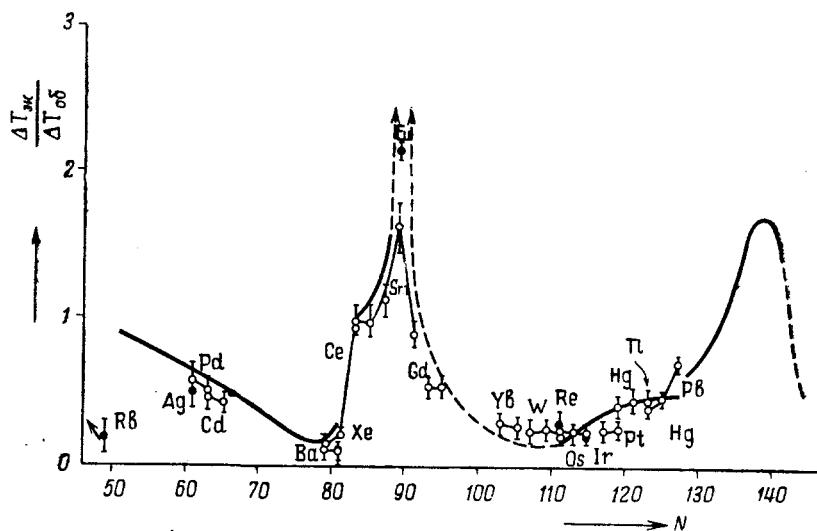


Рис. 17. Сравнение экспериментальных и теоретических данных по изотопическому смещению в спектрах тяжёлых элементов (кружочки соответствуют элементам с чётным  $Z$ ; точки — элементам с нечётным  $Z$ ).

Из сказанного ясно, что хотя теория объёмного эффекта и объясняет в основных чертах ход изотопического смещения, однако она становится недостаточной для истолкования некоторых надёжно установленных деталей. Помимо систематического несоответствия между экспериментальными и теоретическими данными, теория не объясняет «скачки» в изотопическом смещении и небольшие изменения в смещении изотопов одного и того же элемента, а также добавочный сдвиг чётно-нечётных изотопов по отношению к чётно-чётным изотопам. Эти особенности в изотопическом смещении, казалось бы, могут быть приписаны: 1) либо неточности вычислений, 2) либо дополнительным эффектам, проявляющимся при взаимодействии электронов с ядром, 3) либо несовершенству той модели ядра, которая положена в основу объёмной теории (шарообразность, равномерное изменение радиуса с увеличением  $A$  и т. д.).

Что касается неточности вычислений, то следует прежде всего отметить, что ошибки в расчётах могут быть обусловлены неточностью теории возмущений, которая положена в основу вывода формулы (16) объёмного эффекта. Как уже отмечалось, более строгий вывод этой формулы показывает, что в случае спектра ртути<sup>25</sup> смещение, подсчитанное на основе теории возмущений, должно быть помножено на коэффициент  $\xi = 0,80$ , в случае же спектра таллия<sup>29</sup> — на  $\xi = 0,75$ . Некоторую погрешность в расчёты может вносить также функция  $\Phi^2(0)$ , выражаяющая плотность электронов. Исходя из спектроскопических данных по определению магнитных моментов, ошибка, связанная с использованием этой функции, может быть оценена примерно в 10—15%. Далее следует отметить эффект экранирования, который заключается в том, что проникающие *s*-электроны, находясь в течение какого-то времени ближе всех других электронов к ядру, экранируют или уменьшают эффективный заряд ядра, действующий на внутренние электроны. Это приводит к уменьшению энергии связи внутренних электронов с ядром, а следовательно, и к уменьшению вклада этих электронов в изотопическое смещение. Валентные *s*-электроны экранируют также внутренние *p*- и *d*-электроны, но поскольку последние дают очень маленькое изотопическое смещение, то эффект экранирования в этом случае будет составлять ничтожную долю от полного изотопического смещения. Для непосредственного вычисления эффекта экранирования необходимы точные значения функции  $\Phi^2(0)$  для внутренних электронов в присутствии и в отсутствии валентных электронов. Расчёты, проведённые косвенным методом<sup>29, 38</sup>, показывают, что экранирование внутренних электронов валентными *s*-электронами уменьшает в некоторых случаях величину теоретически вычисленного изотопического смещения примерно на 20%.

Если даже учесть в какой-то мере ошибки вычислений и эффект экранирования, то всё же несоответствие между экспериментальными и теоретическими данными, не менее чем в два раза, сохраняется.

С целью уточнения теории изотопического смещения Брайт, Арфкен и Кленденин<sup>31</sup> теоретически рассмотрели влияние поляризации ядер на изотопическое смещение. Эффект поляризации ядра заключается в воздействии атомных электронов на ядерные уровни. Теория показывает, что поляризация увеличивает связь электронов с ядром, т. е. она действует в противоположном направлении по сравнению с объёмным эффектом. Это, повидимому, частично может объяснить то несоответствие между экспериментальным смещением и вычисленным на основе объёмной теории, о котором говорилось выше. Из исследований радиоактивного распада известно, что низкие энергетические уровни ядра расположены более тесно в ядрах с нечётным массовым числом *A*, чем в ядрах с чётным *A*. Отсюда ясно, что атомные электроны вызывают больший поляризационный эффект в нечётных ядрах, чем в чётных, вследствие чего энергия

связи электронов с ядром увеличивается больше в первых, чем во вторых. Это приводит к добавочному смещению центра тяжести под-уровней нечётных изотопов относительно уровней чётных изотопов в сторону меньших массовых чисел. Однако для полного объяснения чётно-нечётного сдвига необходимо, чтобы поляризационный эффект по величине составлял примерно половину объёмного. Разумные расчёты показывают, что поляризационный эффект даёт лишь 20% от чётно-нечётного сдвига. Исходя из сказанного, видно, что при помощи ядерной поляризации можно до некоторой степени объяснить чётно-нечётный сдвиг. В то же время следует отметить, что значение этого эффекта в объяснении несоответствия между экспериментальными и теоретическими данными, повидимому, невелико.

Вторым дополнительным эффектом, который может сказываться на изотопическом смещении, является взаимодействие между электронами и нейtronами. Впервые этот вопрос подробно был рассмотрен И. Е. Таммом<sup>20</sup>, а затем Д. Д. Иваненко и В. Родичевым<sup>33, 6</sup>. Так же как и поляризация, этот эффект увеличивает связь электрона с ядром и направлен против объёмного эффекта. Количественную оценку электронно-нейтронного взаимодействия можно получить, предполагая, что добавочные нейтроны более тяжёлых изотопов находятся вблизи от поверхности ядра. Тогда отношение смещения, вызванного взаимодействием электрона с нейтроном, к смещению, обусловленному объёмным эффектом, можно выразить формулой<sup>34</sup>

$$\frac{e}{\delta\Delta\omega} \approx 0,0122 (2\gamma + 1) (2\gamma + 3) \frac{A^{1/3}}{Z}, \quad (21)$$

где

$$\gamma = (1 - Z^2 \alpha^2) \quad \text{и} \quad \alpha = \frac{2\pi e^2}{hc}.$$

Для цинка ( $Z = 30$ ,  $A = 64$ ) это отношение равно приблизительно 0,024, т. е. доля электронно-нейтронного взаимодействия в изотопическом смещении составляет всего 2,4% от объёмного эффекта. Из формулы (21) следует, что упомянутое отношение уменьшается с увеличением атомного номера элемента. Таким образом, учёт электронно-нейтронного взаимодействия позволяет объяснить лишь очень небольшую часть изотопического смещения в тяжёлых элементах\*).

Таким образом, более точные расчёты и добавочные эффекты, проявляющиеся при взаимодействии электронов с ядром, не дают полного объяснения всех обнаруженных экспериментальных особенностей в изотопическом смещении. Поэтому естественно возникли сомнения в совершенстве той модели ядра, согласно которой оно представляется равномерно заряженным шаром, с постоянно возрастающим

\*). См. также по этому вопросу<sup>202</sup>.

радиусом  $R_0 = 1,5 \cdot 10^{-13} A^{1/3}$ . Прежде всего расхождение между экспериментальными и теоретическими данными (см. рис. 16 и 17) показывает, что принятое значение радиуса преувеличено. Последние исследования по рассеянию электронов больших энергий на ядрах различных элементов дают<sup>203</sup> для радиуса ядра в среднем величину  $R_0 = 1,1 \cdot 10^{-13} A^{1/3}$ . Это подтверждается также результатами исследований  $\gamma$ -квантов при захвате  $\mu$ -мезонов ядрами<sup>204</sup> и данными по  $\beta$ - и  $\alpha$ -распаду<sup>39</sup>. Если принять радиус ядра равным  $1,1 \cdot 10^{-13} A^{1/3} \text{ см}$ , то, как это следует из рис. 16, теоретическая прямая, выражающая ход изотопического смещения для тяжёлых элементов, в среднем даёт уже неплохое совпадение с экспериментальными данными. В этом случае для тяжёлых элементов величина изотопического смещения уменьшается в отношении

$$\left(\frac{1,15}{1,45}\right)^{2\gamma} \cong 0,7.$$

Однако одно это не решает вопроса о соответствии теории и эксперимента, так как остаются ещё необъяснёнными «скачки» и аномалии в изотопическом смещении. Очевидно, что при добавке нейтронов происходит какое-то перераспределение заряда атомного ядра, причём это перераспределение более сложное, чем постепенное увеличение радиуса ядра. Первыми эту точку зрения высказали Брикс и Конферман<sup>26, 30</sup>, которые указали, что при подсчёте изотопического смещения необходимо учитывать отклонение в распределении заряда от шаровой симметрии, которое влияет на изотопическое смещение в том же направлении, что и увеличение объёма ядра. Основываясь на этом, Брикс и Конферман по аналогии с  $\text{Eu}^{151}$  и  $\text{Eu}^{158}$  связывают аномальное смещение между  $\text{Sm}^{150}$ — $\text{Sm}^{152}$  с большим увеличением квадрупольного момента\*). Изотопы  $\text{Eu}^{151}$ — $\text{Eu}^{153}$  дают так же, как и изотопы  $\text{Sm}^{150}$  и  $\text{Sm}^{152}$ , аномально большое изотопическое смещение. Ядра той и другой пары изотопов состоят из 88 и 90 нейтронов соответственно. Различие заключается лишь в числе протонов, а именно ядра  $\text{Eu}^{151}$  и  $\text{Eu}^{153}$  отличаются от ядер  $\text{Sm}^{150}$  и  $\text{Sm}^{152}$  лишь одним непарным протоном. Квадрупольные моменты европия слишком велики, чтобы их можно было объяснить лишь одной единственной лишней частицей. Отсюда остатки ядер изотопов европия и аналогичные этим остаткам полные ядра самария должны отклоняться в смысле электростатического распределения заряда от шаровой симметрии. Грубый расчёт показывает, что если учесть эту дополнительную квадрупольную добавку к изотопическому смещению, используя квадрупольные моменты европия ( $+1,2$  и  $+2,5 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ ) для изотопов  $\text{Sm}^{150}$

\*). Попытка ряда авторов<sup>135, 28</sup> объяснить аномальное смещение в спектре самария  $\alpha$ -активностью изотопа  $\text{Sm}^{152}$  оказалась несостоятельной, так как согласно последним данным<sup>205</sup>  $\alpha$ -активным оказался изотоп  $\text{Sm}^{147}$ .

и  $\text{Sm}^{152}$ , то аномальное смещение между этими изотопами находит более или менее верное объяснение.

Следует отметить, что в спектре неодима так же, как и случае спектров самария и европия, аномальное смещение имеет место между изотопами  $\text{Nd}^{148}$  и  $\text{Nd}^{150}$ , с тем же самым числом нейтронов (88 и 90). Это показывает, что главную роль в упомянутых трёх случаях играют не протоны, а нейтроны <sup>\*)</sup>). Исходя из этого, Брикс и Конферман <sup>9, 30, 36</sup> обратили внимание на связь «скаков» в изотопическом смещении с оболочечной структурой ядра и, в частности, с «магическими» числами нейтронов: 50, 82, 126. В последние годы внимание многих исследователей <sup>37, 40, 132, 133, 192</sup> было сосредоточено на выяснении этого вопроса. В результате, как уже отмечено нами выше, «скакки» в изотопическом смещении были обнаружены в спектрах церия и свинца, причём они были увязаны с числами  $N=82$  и 126, которые, согласно оболочечной модели, соответствуют замкнутым нейтронным оболочкам.

Уместно отметить, что подобные же периодичности были обнаружены ещё ранее на графиках изменения моментов ядер по всей системе изотопов, на кривых эффективных сечений рассеяния быстрых нейтронов, на периодах и максимальных энергиях  $\beta$ -распада, на кривых масс-дефектов и на некоторых других свойствах ядер. Одним из наиболее убедительных примеров проявления ядерной периодичности, связанной с «магическими» числами нуклонов, являются квадрупольные моменты ядер, характеризующие отклонение от сферической симметрии в распределении заряда. Графики квадрупольных моментов ядер, построенные в зависимости от  $Z$  и  $N$ , дают для ядер с 50 и 82 протонами, а также с 50, 82 и 126 нейтронами характерные минимумы, близкие к нулю <sup>207</sup>. Некоторые из упомянутых здесь периодичностей легко интерпретировать как проявление периодичностей в значениях объёмов и радиусов ядер, связанных с «магическими» числами 50, 82 и 126.

Таким образом, при теоретическом рассмотрении изотопического эффекта в спектрах тяжёлых элементов необходимо учитывать несферичность ядер и периодическое изменение их формы (деформацию ядер) в зависимости от заполнения ядерных оболочек.

#### г) Влияние деформации ядра на изотопическое смещение

Отсутствие сферической симметрии у ядер подтверждается прежде всего наличием ротационных уровней возбуждения у ядер, которые возможны только в случае деформированных ядер. О несферичности

<sup>\*)</sup> Отметим также попытку Вефельмайера <sup>206</sup> увязать аномальное изотопическое смещение в спектре самария с числом нейтронов, исходя из  $\alpha$ -частичной модели ядра.

ядер говорит также наличие у многих ядер квадрупольных моментов, причём положительные квадрупольные моменты характеризуют вытянутую форму ядра, а отрицательные — сплюснутую. Кроме этого, экспериментально показано, что деформация ядра сказывается на энергии первых возбуждённых состояний чётно-нечётных ядер и на скоростях переходов с первого возбуждённого уровня на основное состояние в этих ядрах.

Вопрос о влиянии несферичности ядер на изотопическое смещение был подробно исследован Вилетсом, Хиллом и Фордом<sup>43</sup>, а также Бодмером<sup>456</sup>, которые провели теоретический расчёт изотопического эффекта с учётом деформации ядра, сопоставив полученные результаты по тяжёлым элементам с экспериментальными данными. Зависимость изотопического смещения от искажения или деформации формы ядра объясняется изменением среднего распределения заряда в ядре. В качестве иллюстрации на рис. 18 представлено распределение заряда деформированного ядра для трёх

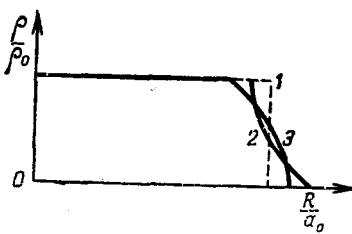


Рис. 18. Средняя плотность заряда для деформированных ядер.

различных форм ядра с однородной плотностью заряда по объёму ядра. Штриховая линия (1) относится к сферическому ядру с радиусом  $a_0$ ; кривые (2) и (3) представляют собой плотности зарядов, усреднённые по всем углам соответственно для вытянутого и сплюснутого ядра. Из рисунка видно, что деформация ядра (как продольная, так и поперечная) приводит как бы к увеличению радиуса ядра, что должно проявляться в дополнительном изотопическом смещении. Это дополнительное смещение может быть очень большим, так как деформация ядра при добавлении пары нейтронов может сильно измениться, в то время как объём ядра меняется незначительно.

Рассмотрим простейший случай, когда деформированное ядро имеет форму эллипсоида вращения. В этом случае радиус ядра выражается так:

$$R(\theta) = a_0 [1 + \alpha P_2(\cos \theta)], \quad (22)$$

где  $P_2$  — второй полином Лежандра,  $\alpha$  — параметр деформации ядра, причём  $\alpha > 0$  для вытянутого и  $\alpha < 0$  для сжатого эллипсоидов. Для удобства рассмотрения примем, что ядро имеет постоянный объём  $\frac{4}{3} \pi R_0^3$  и однородное распределение заряда по объёму

$$\left. \begin{aligned} \rho_0(r) &= Ze \left( \frac{4}{3} \pi R_0^3 \right)^{-1}, & r < R(\theta) \\ \rho_0(r) &= 0, & r > R(\theta). \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Предположение о постоянстве объёма связывает постоянные  $a_0$  и  $R_0$  в равенствах (22) и (23):

$$a_0 = R_0 \left( 1 + \frac{3}{5} \alpha^2 + \frac{2}{35} \alpha^3 \right)^{-\frac{1}{3}}. \quad (24)$$

Если  $m$  — малая ось эллипсоида и  $M$  — его большая ось, то для плотности зарядов, усреднённой по всем углам в области  $m < r < M$ , получаем выражения:

вытянутое ядро:

$$\rho(r) = \rho_0 \{ 1 - [(r - m)/(M - m)]^{1/2} \}, \quad (25a)$$

сжатое ядро:

$$\rho(r) = \rho_0 \{ (M - r)/(M - m) \}^{1/2}. \quad (25b)$$

Распределение плотности зарядов в ядре, показанное на рис. 18, получено из этих формул.

Если использовать теорию возмущения и принять плотность электронов внутри ядра равной

$$\bar{\Psi} = \frac{2(\gamma+1)}{[\Gamma(2\gamma+1)]^2} \Psi^2(0) \left[ \frac{2Zr}{a_n} \right]^{2\gamma-2}, \quad (26)$$

то изотопическое смещение уровня, обусловленное деформацией ядра, можно выразить следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta w_a = & \frac{8\pi Ze^2(1+\gamma)}{[\Gamma(2\gamma+1)]^2} \left( \frac{2Z}{a_n} \right)^{2\gamma-2} \Psi^2(0) R_0^{2\gamma} \frac{3}{10} \times \\ & \times \frac{\alpha^2}{(2\gamma+1)} \left[ 1 + \frac{2}{21} (2\gamma+3) \alpha + \dots \right]. \end{aligned} \quad (27)$$

Здесь приняты те же самые обозначения, которые были использованы в формуле (16). Отношение этого смещения к смещению, обусловленному обычным объёмным эффектом, с точностью до  $\alpha^2$  будет равно:

$$\frac{\Delta w_a}{\Delta w_{0b}} = \frac{\gamma(2\gamma+3)}{5} \alpha^2. \quad (28)$$

Отношение изотопического смещения между уровнями двух изотопов получается равным:

$$\frac{\delta \Delta w_a}{\delta \Delta w_{0b}} = \frac{3}{10} (2\gamma+3) A \left\{ \frac{\delta(\alpha^2)}{\delta N} \right\}_Z. \quad (29)$$

Используя данные по квадрупольным моментам, можно показать, что деформация ядер оказывает значительное влияние на изотопическое смещение, так, например, для самария  $Z = 62$ ,  $A = 150$ ,  $\delta \alpha^2 = 0,005$  и  $\delta N = 2$ , отсюда  $\frac{\delta \Delta w_a}{\delta \Delta w_{0b}} = 0,54$ . Следует отметить,

что величина  $\alpha$ , встречающаяся в вышеприведенных формулах, является характеристикой деформации ядра, она не всегда определяется квадрупольным моментом (например, в случае ядер с  $I = 0, 1/2$ ). Поэтому этот эффект будет иметь место как в чётно-чётных, так и в чётно-нечётных ядрах.

Мы видим, что для определения величины изотопического смещения, обусловленного деформацией ядра, необходимо знать величину  $\alpha$ . Значение её можно определить различными методами. Прежде всего отметим, что можно было бы вычислить равновесную форму ядра на основании известной конфигурации нуклонов, находящихся в незамкнутой оболочке. Однако для тяжёлых ядер отсутствуют точные данные о конфигурациях нуклонов, поэтому этот метод определения  $\alpha$  не имеет практического значения. Величина коэффициента деформации  $\alpha$  может быть найдена также при помощи квадрупольных моментов, которые, правда, измерены не с особенно большой точностью. Для данного квадрупольного момента  $Q$  она определяется по формуле<sup>208</sup>:

$$\alpha = \frac{53,5}{ZA^{5/3}} \frac{(I+1)(2I+3)}{I(2I-1)} Q_{\text{экс}}. \quad (30)$$

Эта формула выведена на основании предположения, что спин ядра  $I$  направлен вдоль его оси и что полный вектор спина жёстко связан с осью<sup>209</sup>. Ввиду этого квадрупольные моменты дают нижний предел значения  $\alpha$ . Другая ориентация или слабая связь вектора спина с осью приводит к переоценке величины  $\alpha$ . Из формулы (30) непосредственно следует, что даже если  $Q_{\text{экс}}$  равно нулю, то для ядер с  $I = 0, 1/2$  коэффициент деформации  $\alpha$  может иметь конечную величину. Значит, чётно-чётные ядра и ядра с  $I = 1/2$  могут быть несферическими. Второй способ определения деформации основан на применении формулы, связывающей деформацию ядра с первым возбуждённым состоянием чётно-чётного ядра<sup>208, 210</sup>:

$$\alpha = 10,4 A^{-5/6} E_1^{-1/2}, \quad (31)$$

где  $E_1$  выражено в Мэв. Эта простая формула даёт завышенные значения  $\alpha^{208}$ . Ошибка связана с конкретной конфигурацией нуклонов и поэтому её трудно оценить. Необходимо вследствие этого нормировать эту формулу так, чтобы результаты её применения совпадали с величинами деформации ядер, полученными на основании квадрупольных моментов. Нормировка заключается в подборе множителя, на который надо уменьшить  $\alpha$ . Этот множитель оказывается равным 1,7 для  $\alpha$ , т. е. 3 для  $\alpha^2$ . Такой метод обладает рядом преимуществ по сравнению с нахождением деформаций по данным о квадрупольных моментах. Во-первых, данные о первых возбуждённых состояниях чётно-чётных ядер для  $50 < N < 126$  являются более точными и более обширными, во-вторых, большинство

из измеренных изотопических смещений относится к чётно-чётным изотопам, в то время как квадрупольные моменты этих ядер равны нулю, в-третьих, изотопические смещения и возбуждённые состояния чётно-чётных ядер зависят от деформации ядер, независимо от того, как направлен спин ядра — по оси деформации или нет. Третий способ определения деформации основан на приближённой формуле, связывающей деформацию ядра с интенсивностью квадрупольных электрических переходов из первого возбуждённого на основное состояние в чётно-чётных ядрах<sup>210</sup>. Однако эта формула даёт несколько заниженные значения  $\alpha$  по сравнению с величинами, получаемыми на основании квадрупольных моментов.

На рис. 19 показано изменение отношения полного изотопического смещения для  $\Delta A = 2$  с учётом деформации ядра к смещению

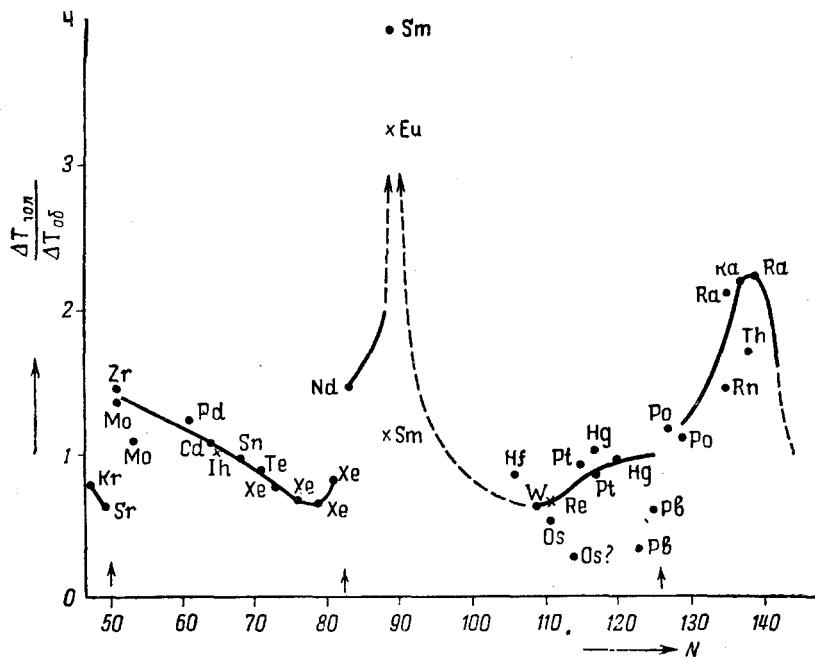


Рис. 19. Теоретическая кривая изотопического смещения с учётом деформации в единицах обычного объёмного эффекта.

нию, обусловленному простым объёмным эффектом, в зависимости от числа нейтронов в ядре. Данные, изображаемые крестиками, получены на основании измеренных квадрупольных моментов, данные же, изображённые кружками, получены исходя из сведений о первых возбуждённых состояниях чётно-чётных ядер. Okolo каждой точки указан химический символ данного элемента.

Следует, однако, отметить, что поскольку деформация ядра зависит как от  $N$ , так и от  $Z$ , то нельзя ожидать, что все точки попадут на одну кривую, являющуюся функцией только одной величины  $N$ .

Сравнивая экспериментальную кривую (рис. 17) с теоретической (рис. 19), легко видеть, что последняя лежит, как уже отмечалось, на 0,5 выше экспериментальной. Однако теперь, при учёте деформации ядра обе кривые удивительно хорошо соответствуют друг другу по своей форме. Для наглядности на рис. 17 нанесена теоретическая кривая, сдвинутая вниз на 0,5 по сравнению с кривой, представленной на рис. 19. Эта смещённая кривая полностью совпадает с экспериментальными точками, что говорит о том, что все отклонения изотопического смещения от средней величины полностью объясняются искажением сферической формы ядра, или, иначе говоря, его деформацией.

Наличие несферичности ядра легко объясняет и явление чётно-нечётного сдвига в изотопическом смещении. Из данных о первых возбуждённых состояниях следует, что чётно-чётные ядра деформированы несколько сильнее, чем чётно-нечётные. Тот же вывод следует из теории оболочек<sup>45б</sup>. Это вызывает дополнительный сдвиг чётно-нечётных изотопов в обычно наблюдалемую сторону. Кроме того, небольшой вклад в чётно-нечётный сдвиг, как уже отмечалось выше, вносит поляризация ядра атомными электронами.

Подводя итоги, следует отметить, что теория простого объёмного эффекта, дополненная учётом влияния деформации ядра, довольно хорошо соответствует эксперименту, объясняя «скачки» в изотопическом смещении и чётно-нечётный сдвиг. Однако всё же несоответствие между теоретическими и экспериментальными данными остаётся, причём экспериментальные значения в среднем в 0,5 раз меньше смещений, определяемых простым объёмным эффектом. Возможно, что это несоответствие объясняется переоценкой величины радиуса ядра, который, как уже упоминалось, оценивается теперь в  $1,1 \cdot 10^{-13} \cdot A^{1/3}$  см. Вместе с тем следует заметить, что согласно Вилетсу, Хиллу и Форду<sup>43</sup> для объяснения указанного несоответствия может быть использован эффект «сжимаемости» ядра, что также приводит к уменьшению средней величины изотопического смещения. Термин «сжимаемость» ядра означает, что радиус ядра при добавлении двух нейтронов увеличивается значительно меньше, чем это следует из закона  $R_0 = r_0 A^{1/3}$ . Кроме того, весьма возможно, что несоответствие между экспериментальными и теоретическими данными является результатом неучтённой доли изотопического смещения, обусловленной деформацией атомного остова валентными электронами. Эффект деформации внутренних оболочек, теоретически рассмотренный впервые И. И. Гольд-

маном<sup>41</sup>, приводит к заметному добавочному смещению в *p*-, *d*- и *f*-состояниях валентного электрона и даёт существенную поправку к прежним формулам для *s*-электрона. Однако эта поправка, к сожалению, до сих пор количественно не оценена.

#### д) Возмущение конфигураций

Помимо рассмотренных выше эффектов, определяющих полное изотопическое смещение в спектрах, кратко остановимся на явлении взаимного возмущения электронных конфигураций, которое может в той или иной степени искажать истинную величину смещения. Это явление аналогично возмущению уровней сверхтонкой структуры с одинаковой чётностью и одинаковым результирующим моментом *J*, принадлежащих к различным электронным конфигурациям. Возмущение сводится как бы к взаимодействию уровней, которые либо сближаются, либо удаляются друг от друга. В качестве одного из известных примеров возмущения в случае изотопической структуры можно привести смещение терма  $8^1P_1$  Hg I (см. рис. 8), которое во много раз больше смещения более глубоких термов  $6^1P_1$  и  $7^1P_1$ . Это объясняется тем, что терм  $5d^{10}6s8p\ ^1P_1^0$  возмущён термом более сложной конфигурации  $5d^96s^26p\ ^1P_1^0$ ; оба эти терма нечётные и имеют одинаковые значения *J*. Возмущения между близколежащими уровнями сходной квантовой природы обнаружены также и в случае других тяжёлых элементов (Pt, Pb, U). Следует отметить, что вопрос о возмущениях, проявляющихся в изотопической структуре термов, исследован весьма слабо. Можно указать лишь несколько работ, которые касаются этого явления<sup>4, 8, 211</sup>. Однако при исследовании изотопического смещения в случае спектров тяжёлых элементов с этим явлением следует всегда считаться.

### 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретические и экспериментальные исследования ядерных эффектов в атомных спектрах, в том числе и изотопического смещения, обусловленного целым рядом свойств ядра, представляют весьма большой интерес. Эти исследования позволяют не только интерпретировать структуру линий, но и получать очень важные сведения об атомных ядрах. Разбор теоретических данных показывает, что за последние годы получены существенные результаты по исследованию изотопического эффекта, благодаря которым удалось найти правильные пути для разумного объяснения многих ранее обнаруженных закономерностей в изотопическом смещении. Однако работа по исследованию изотопической структуры линий не является законченной, так как остаётся ещё много элементов и изотопов, для которых изотопическое смещение не изучено. Ряд теоретических

вопросов также остаётся всё еще не решённым. В результате имеется весьма значительная всё ещё не объяснённая доля смещения как в случае лёгких, так и в случае тяжёлых элементов.

## СИСТЕМАТИЗИРОВАННАЯ СВОДКА ЛИТЕРАТУРЫ ПО ИЗОТОПИЧЕСКОМУ ЭФФЕКТУ В АТОМНЫХ СПЕКТРАХ

### 1. ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Бете и Р. Ф. Бечер, Физика ядра, часть I, ГНТИ, Харьков, 1938, стр. 242—246.
2. Е. Кондон и Г. Шортли, Теория атомных спектров, ИЛ, Москва, 1949, стр. 398—400, 432—433.
3. Н. Корферманн, Kernmomente, Leipzig, 1940, стр. 68—78, 116—136.
4. S. Tolansky, Hyperfine Structure in Line Spectra and Nuclear Spin, London, 1946, стр. 69—86.
5. С. Э. Фриш, Спектроскопическое определение ядерных моментов, Гостехиздат, 1948, стр. 90—100.
6. А. Соколов и Д. Иваненко, Квантовая теория поля, Гостехиздат, Москва, 1952, стр. 728—780.
7. W. Walcher, Nucleonics 6, № 6, 28 (1950).
8. E. W. Foster, Reports on Progress in Physics 14, 288—308 (1951).
9. P. Brix und H. Kopfermann, Festschrift der Akademie der Wissenschaften in Göttingen, Math.-Phys. Klasse, 1951, стр. 17.
10. J. P. McNally, Am. Jour. Phys. 20, 152 (1952).
11. G. H. Dikke, Annuals Review of Nuclear Science 1, 382—391 (1952).
12. P. Brix und H. Kopfermann—Landolt—Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, 6-е изд., т. 1, ч. 5, Berlin, 1952, стр. 1—69.
13. C. E. Moore, Atomic Energy Levels, т. 1, Washington, 1949.

### 2. ТЕОРИЯ

14. D. S. Hughes and Eckart G., Phys. Rev. 36, 694 (1930) (рассмотрено изотопическое смещение в спектре Li).
15. J. H. Bartlett, Nature 128, 408 (1931).
16. G. Racah, Nature 129, 723 (1932).
17. J. E. Rosenthal and G. Breit, Phys. Rev. 41, 451 (1932); 41, 459 (1932).
18. G. Breit, Phys. Rev. 42, 348 (1932) (смещение в спектрах Hg, Tl, Pb).
19. J. Bartlett and J. Gibbons, Phys. Rev. 44, 538 (1933) (смещение в спектре Ne).
20. И. Е. Тамм, ДАН, т. XXI, № 3, 106 (1938).
21. W. Оречовский и de Vries, Physica 6, 913 (1939) (смещение в спектре В).
22. J. P. Vinti, Phys. Rev. 56, 1120 (1939) (смещение в спектре Mg).
23. J. P. Vinti, Phys. Rev. 58, 879 (1940) (смещение в спектре В).
24. E. K. Broch, Arch. Math. Naturvidensk. 48, 25 (1945).
25. Я. А. Смородинский, ЖЭТФ 27, 1034 (1947).
26. P. Brix und H. Kopfermann, Nachrichten Akad. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl. 2, 31 (1947).
27. Д. Д. Иваненко и А. Ф. Цандер, ЖЭТФ 18, 434 (1948).
28. N. Feather, Nature 162, 412 (1948) (смещение в спектрах Sm и Nd).
29. M. F. Crawford and A. L. Schawlow, Phys. Rev. 76, 1310 (1949).

30. P. Brix und H. Kopfermann, Zeits. f. Phys. **126**, 344 (1949). (смещение в спектре  $Sm$ ).
31. G. Breit, G. B. Arfken and W. W. Clendenin, Phys. Rev. **77**, 569 (1950); **78**, 390 (1950).
32. G. Breit, Phys. Rev. **78**, 470 (1950); **79**, 891 (1950).
33. Д. Д. Иваненко и В. Родичев, ДАН **70**, 801 (1950).
34. L. Wilets and L. C. Bradley, Phys. Rev. **82**, 285 (1951).
35. G. Breit and W. W. Clendenin, Phys. Rev. **85**, 689 (1952).
36. P. Brix and H. Kopfermann, Phys. Rev. **85**, 1050 (1952).
37. G. Breit, Phys. Rev. **86**, 254 (1952).
38. W. Humbach, Zeits. f. Phys. **133**, 589 (1952).
39. Д. Иваненко и С. Ларин, ЖЭТФ **24**, 359 (1953).
40. Д. Иваненко и Н. Колесников, ДАН **39**, 253 (1953).
41. И. И. Гольдман, ЖЭТФ **24**, 177 (1953).
42. A. R. Bodmer, Proc. Phys. Soc. (A) **66**, 1041 (1953).
43. L. Willets, D. L. Hill and W. Ford, Phys. Rev. **91**, 1488 (1953).
44. А. П. Юцис, А. С. Наконечный и Г. К. Цюнайтис, ЖЭТФ **25**, 683 (1953) (смещение в спектре  $C$ ).
45. F. Bitter and H. Feshbach, Phys. Rev. **92**, 837 (1953).
- 45a. W. R. Hindmarsh, Proc. Phys. Soc. (A) **67**, 393 (1954).
- 45b. A. R. Bodmer, Proc. Phys. Soc. (A) **67**, 622 (1954).

### 3. ВОДОРОД (H, $Z = 1$ )

46. H. C. Urey, F. G. Brickwedde and G. M. Murphy, Phys. Rev. **39**, 164 (1932); **40**, 464 (1932) (линии  $H_{\alpha}$ ,  $H_{\beta}$ ,  $H_{\gamma}$ ).
47. S. S. Ballard and H. E. White, Phys. Rev. **43**, 941 (1933) (серия Лаймана).
48. H. Hagenbach und H. Gärther, Helv. Phys. Acta **8**, 34 (1953) (линии  $H_{\alpha}$ ,  $H_{\beta}$ ,  $H_{\gamma}$ ).
- 48a. В. И. Черняев, ДАН **19**, № 4, 254 (1938); **20**, № 5, 374 (1939).
49. H. Nagaoaka and T. Mishima, Sci. Pap. Phys. Chem. Res. Tokyo **34**, 931 (1938) (более высокие члены серии Бальмера и серия Пашена).
50. H. Nagaoaka and T. Mishima, Proc. Imp. Acad. Tokyo **13**, 97 (1937); **14**, 53 (1938) (серия Пашена).
51. J. W. Drinkwater, S. O. Richardson and W. E. Williams, Proc. Phys. Soc. (A) **174**, 164 (1940); R. T. Birge, Phys. Rev. **60**, 766 (1941); G. W. Hsueh, Phys. Rev. **67**, 66 (1945) (линия  $H_{\alpha}$ ).

### 4. ГЕЛИЙ (He, $Z = 2$ )

52. L. C. Bradley and H. Kuhn, Nature **162**, 412 (1948).
53. A. Andrew and W. W. Carter, Phys. Rev. **74**, 838 (1948).
54. T. P. Manning, Phys. Rev. **76**, 173, 1949.
55. M. Fred, F. S. Tompkins and J. K. Brody, Phys. Rev. **75**, 1772 (1949); **79**, 212 (1950).
56. L. C. Bradley and H. Kuhn, Proc. Roy. Soc., London (A) **209**, 325 (1951).
57. M. Fred, F. S. Tompkins, J. K. Brody and M. Hamermesh, Phys. Rev. **82**, 406 (1951).

### 5. ЛИТИЙ (Li, $Z = 3$ )

58. H. Schüller und K. Wurm, Naturwiss. **15**, 971 (1927).
59. H. Schüller, Zeits. f. Phys. **42**, 487 (1927).
60. H. Schüller und H. Brück, Zeits. f. Phys. **58**, 735 (1929).

61. H. Schüller, Zeits. f. Phys. **66**, 431 (1930).  
 62. D. S. Hughes, Phys. Rev. **38**, 857 (1931).  
 63. A. Bogros, Ann. d. Physique **17**, 199 (1932).  
 64. D. A. Jackson and H. Kuhn, Proc. Roy. Soc. (A) **173**, 278 (1939).  
 65. K. W. Meissner, L. G. Mundie and P. H. Stelson, Phys. Rev. **74**, 932 (1948).  
 65a. R. Huges, Phys. Rev. **95**, 621 (1954).

## 6. БОР (B, Z = 5)

66. L. S. Ornstein und J. A. Vreeswijk, Zeits. f. Phys. **80**, 57 (1933).  
 67. S. Mrozowski, Zeits. f. Phys. **112**, 223 (1939).

## 7. УГЛЕРОД (C, Z = 6)

68. J. R. Holmes, Phys. Rev. **77**, 745 (1950).  
 69. C. R. Burnett, Phys. Rev. **80**, 494 (1950).  
 70. J. R. Holmes, J. Opt. Soc. Am. **41**, 360 (1951).  
 70a. J. P. Nikalas, Phys. Rev. **95**, 1469 (1954).

## 8. АЗОТ (N, Z = 7)

71. J. R. Holmes, Phys. Rev. **63**, 41 (1943).  
 72. J. R. Holmes, Phys. Rev. **73**, 539 (1948).  
 73. J. R. Holmes, J. Opt. Soc. Am. **41**, 360 (1951).

## 9. КИСЛОРОД (O, Z = 8)

74. L. M. Parker and J. R. Holmes, Phys. Rev. **83**, 888 (1951); J. Opt. Soc. Am. **43**, 103 (1953).  
 74a. C. E. Treanor, Phys. Rev. **95**, 1472 (1954).

## 10. НЕОН (Ne, Z = 10)

75. E. Thomas and E. J. Evans, Phil. Mag. **10**, 128 (1930).  
 76. H. Nagaoka and T. Mishima, Sci. Pap. Inst. Chem. Res., Tokyo **13**, 293 (1930); **25**, 223 (1934).  
 77. R. Ritschl und H. Schobert, Phys. Zeits. **38**, 6 (1937).  
 78. H. Schobert, Phys. Zeits. **40**, 77 (1939).  
 79. K. Murakawa and S. Suwa, Phys. Rev. **74**, 1535 (1948).

## 11. МАГНИЙ (Mg, Z = 12)

80. R. F. Bacher and R. A. Sawyer, Phys. Rev. **47**, 587 (1935).  
 81. D. A. Jackson and H. Kuhn, Proc. Roy. Soc. (A) **154**, 679 (1936).  
 82. R. A. Fischer, Phys. Rev. **51**, 381 (1937).  
 83. K. Meissner, Phys. Rev. **53**, 931 (1938); Ann. de Phys. **31**, 505 (1938).  
 84. R. A. Fischer, Rev. Mod. Phys. **14**, 79 (1942).  
 85. L. G. Mundie and K. W. Meissner, Phys. Rev. **65**, 265 (1944).  
 86. M. F. Crawford, F. M. Kelly, A. L. Schawlow and W. M. Gray, Phys. Rev. **76**, 1527 (1949).  
 87. K. Murakawa, J. Phys. Soc., Japan **8**, 213 (1953).

## 12. ХЛОР (Cl, Z=17)

88. S. Tolansky, Zeits. f. Phys. **79**, 470 (1931).

## 13. АРГОН (Ar, Z=18)

89. H. Kopfermann und H. Krüger, Zeits. f. Phys. **105**, 389 (1937).  
90. H. Meyer, Helv. Phys. Acta **26**, 811 (1953).

## 14. КАЛИЙ (K, Z=19)

91. D. A. Jackson und H. Kuhn, Proc. Roy. Soc. (A) **165**, 303 (1938).

## 15. КАЛЬЦИЙ (Ca, Z=20)

92. A. Perry, Proc. Phys. Soc. (A) **67**, 181 (1954).

## 16. МЕДЬ (Cu, Z=29)

93. R. Ritschl, Physik **79**, 1 (1932).  
94. H. Schüler und T. Schmidt, Zeits. f. Phys. **100**, 113 (1936).  
95. P. Brix, Zeits. f. Phys. **126**, 725 (1949).  
96. P. Brix und W. Humbach, Zeits. f. Phys. **128**, 506 (1950).

## 17. ЦИНК (Zn, Z=30)

97. H. Schüler und H. Westmeyer, Zeits. f. Phys. **81**, 565 (1933).  
98. M. F. Crawford, W. M. Gray, F. M. Kelly and A. L. Schafelow, Canad. J. Res. (A) **28**, 138 (1950).

## 18. ГАЛЛИЙ (Ga, Z=31)

99. H. Schüler und H. Korschning, Zeits. f. Phys. **103**, 434 (1936).

## 19. ГЕРМАНИЙ (Ge, Z=32)

99a. G. V. Deverall, K. W. Meissner, G. J. Zissis, Phys. Rev. **95**, 1463 (1954).

## 20. СЕЛЕН (Se, Z=34)

100. J. E. Mack and O. H. Argos, Phys. Rev. **76**, 173 (1949).

## 21. БРОМ (Br, Z=35)

101. S. Tolansky and S. A. Triyedi, Proc. Roy. Soc. A **175**, 336 (1940).  
102. J. D. Ranaide, Phil. Mag. **42**, 284 (1951).

## 22. КРИПТОН (Kr, Z=36)

103. H. Kopfermann und N. Weith-Knudsen, Zeits. f. Phys. **85**, 353 (1933).  
104. J. Koch and E. Rasmussen, Phys. Rev. **76**, 1417 (1949).

## 23. РУБИДИЙ (Rb, Z=37)

105. H. Kopfermann, Zeits. f. Phys. **83**, 417 (1933).  
 106. H. Kopfermann und H. Krüger, Zeits. f. Phys. **103**, 486 (1936).  
 107. A. V. Hollenberg, Phys. Rev. **52**, 139 (1937).

## 24. СТРОНЦИЙ (Sr, Z=38)

108. M. Heyden und H. Kopfermann, Zeits. f. Phys. **108**, 232 (1938).

## 25. ЦИРКОНИЙ (Zr, Z=40)

109. S. Suwa, Phys. Rev. **86**, 247 (1952).

## 26. МОЛИБДЕН (Mo, Z=42)

110. N. S. Grace und K. R. More, Phys. Rev. **45**, 166 (1934).  
 111. A. Steudel, Zeits. f. Phys. **132**, 429 (1952).

## 27. РУТЕНИЙ (Ru, Z=44)

112. K. Murakawa, J. Phys. Soc., Japan **8**, 535 (1953); **9**, 427 (1954).  
 112a. H. Kopfermann, A. Steudel und H. Thulke, Zeits. f. Phys. **138**, 309 (1954).  
 112b. A. Steudel und H. Thulke, Zeits. f. Phys. **139**, 239 (1954).

## 28. ПАЛЛАДИЙ (Pd, Z=46)

113. P. Brix und A. Steudel, Naturwiss. **38**, 431 (1952).  
 114. A. Steudel, Zeits. f. Phys. **132**, 429 (1952).

## 29. СЕРЕБРО (Ag, Z=47)

115. D. A. Jackson and H. Kuhn, Proc. Roy. Soc. A **158**, 372 (1937).  
 116. E. Rasmussen, Medd. Danske Vid. Selskab. **18** (1940).  
 117. M. F. Crawford, A. L. Shawlow, W. M. Grey and F. M. Kelly, Phys. Rev. **75**, 1112 (1949).  
 118. P. Brix, H. Kopfermann, R. Martin und W. Walcher, Zeits. f. Phys. **130**, 88 (1951).

## 30. КАДМИЙ (Cd, Z=48)

119. H. Schüller und H. Westmeyer, Zeits. f. Phys. **82**, 685 (1933).  
 120. P. Brix und A. Steudel, Zeits. f. Phys. **128**, 260 (1950).  
 120a. W. R. Hindmarsh, H. Kuhn, S. A. Ramsden, Proc. Phys. Soc. A **63**, 478 (1954).  
 120b. E. C. Woodward, D. R. Speck, Phys. Rev. **96**, 529 (1954).

## 31. ОЛОВО (Sn, Z=50)

121. H. Schüller und H. Westmeyer, Naturwiss. **21**, 660 (1933).  
 122. S. Tolansky, Proc. Roy. Soc. A **144**, 574 (1934).

123. S. Tolansky and G. O. Forester, *Phil. Mag.* **32**, 315 (1941).  
 123a. W. R. Hindmarsh, H. Kuhn, S. A. Ramsden, *Proc. Phys. Soc. A* **63**, 478 (1954).

32. СУРЬМА (Sb,  $Z=51$ )

124. J. S. Badami, *Zeits. f. Phys.* **79**, 224 (1932); *Journ. Univ. of Bombay*, **4**, 86 (1935).  
 125. D. H. Tomboulian and R. F. Bacher, *Phys. Rev.* **58**, 52 (1940)

33. ТЕЛЛУР (Te,  $Z=52$ )

126. J. S. Ross and K. Murakawa, *Phys. Rev.* **83**, 559 (1952).

34. КСЕНОН (Xe,  $Z=54$ )

127. H. Kopfermann und E. Rindal, *Zeits. f. Phys.* **87**, 460 (1934).  
 128. J. Koch and E. Rasmussen, *Phys. Rev.* **77**, 722 (1950).

35. БАРИЙ (Ba,  $Z=56$ )

129. H. Kopfermann und G. Wessel, *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl.*, стр. 58 (1948).  
 130. O. H. Arroe, *Phys. Rev.* **79**, 836 (1950).

36. ЦЕРИЙ (Ce,  $Z=58$ )

131. P. Brix und Frank, *Zeits. f. Phys.* **127**, 289 (1950).  
 132. K. Murakawa and J. S. Ross, *Phys. Rev.* **83**, 1272 (1951).  
 133. H. Arroe, *Phys. Rev.* **93**, 94 (1954).

37. НЕОДИМ (Nd,  $Z=60$ )

134. P. F. A. Klinkenberg, *Physika* **11**, 327 (1945).  
 134a. G. Nöldeke und A. Steudel, *Zeits. f. Phys.* **137**, 632 (1954).  
 1346. K. Murakawa, *Phys. Rev.* **96**, 1543 (1954).

38. САМАРИЙ (Sm,  $Z=62$ )

135. H. Schüler und Th. Schmidt, *Zeits. f. Phys.* **92**, 148 (1934).  
 136. A. S. King, *Astrophys. Journ.* **82**, 140 (1935).  
 137. М. Н. Ванюков и С. Э. Фриш, *ДАН* **23**, 39 (1939).  
 138. P. Brix und H. Kopfermann, *Zeits. f. Phys.* **126**, 344 (1949).  
 139. P. Brix, *Zeits. f. Phys.* **128**, 431 (1949).  
 140. J. R. McNally and D. D. Smith, *J. Opt. Soc. Am.* **40**, 878 (1950).

39. ЕВРОПИЙ (Eu,  $Z=63$ )

141. H. Schüler und Th. Schmidt, *Zeits. f. Phys.* **94**, 457 (1935).  
 142. P. Brix, *Zeits. f. Phys.* **132**, 579 (1952).

40. ГАДОЛИНИЙ (Gd,  $Z=64$ )

143. P. F. A. Klinkenberg, *Physika* **12**, 33 (1946).  
 144. P. Brix und H. D. Endler, *Naturwiss.* **38**, 214 (1951); *Zeits. f. Phys.* **133**, 362 (1952).  
 144a. K. Murakawa, *Phys. Rev.* **96**, 1543 (1954).

145. P. Brix, Zeits. f. Phys. 132, 579 (1952).  
 146. S. Suwa, Phys. Rev. 86, 247 (1952); J. Phys. Soc., Japan 8, 377 (1953).

## 41. ДИСПРОЗИЙ (Dy, Z=36)

147. K. Murakawa und Kamelt, Phys. Rev. 92, 325 (1954).

## 42. ЭРБИЙ (Er, Z=68)

148. L. Willets and L. C. Bradley, Phys. Rev. 84, 1055 (1951); 87, 1018 (1952).  
 149. K. Murakawa and S. Suwa, Phys. Rev. 85, 683 (1952).

## 43. ИТТЕРБИЙ (Yb, Z=70)

150. H. Schüler, J. Roign und Korschung, Zeits. f. Rhys. 111, 165 (1938); 111, 386 (1938).  
 151. P. Brix, Zeits. f. Phys. 132, 579 (1952).

## 44. ГАФНИЙ (Hf, Z=72)

152. E. Rasmussen, Naturwiss. 23, 69 (1935).  
 152a. W. W. Watson and J. A. Collinson, Phys. Rev. 95, 621 (1954); 96, 949 (1954).

## 45. ВОЛЬФРАМ (W, Z=74)

153. N. S. Grage and H. E. White, Phys. Rev. 43, 1039 (1933).  
 154. N. S. Grage and K. R. More, Phys. Rev. 45, 166 (1934).  
 155. M. Kinti, H. Hasunuma and T. Kawada, Proc. Phys.-Math. Soc., Japan 19, 1019 (1937).  
 156. H. Kopfermann und D. Meyer, Zeits. f. Phys. 124, 685 (1948).  
 157. J. A. Vreeland and K. Murakawa, Phys. Rev. 83, 229 (1951).  
 158. K. Murakawa, J. Phys. Soc., Japan 8, 215 (1953).

## 46. РЕНИЙ (Re, Z=75)

159. H. Schüler und H. Korschung, Zeits. f. Phys. 105, 168 (1937).

## 47. ОСМИЙ (Os, Z=76)

160. T. Kawada, Proc. Phys.-Math. Soc., Japan 20, 653 (1938).  
 161. S. Suwa, Phys. Rev. 83, 1258 (1951).

## 48. ИРИДИЙ (Ir, Z=77)

162. K. Murakawa and S. Suwa, Phys. Rev. 87, 1048 (1952).

## 49. ПЛАТИНА (Pt, Z=78)

163. B. Jaekel und H. Kopfermann, Zeits. f. Phys. 99, 492 (1936).  
 164. B. Jaekel, Zeits. f. Phys. 100, 513 (1936).  
 165. S. Tolansky and E. Lee, Proc. Roy. Soc. A 158, 110 (1937).

## 50. РТУТЬ (Hg, Z=80)

166. H. Schüler und J. E. Keyston, Zeits. f. Phys. **72**, 423 (1931).  
 167. H. Schüler und E. G. Jones, Zeits. f. Phys. **74**, 631 (1932).  
 168. H. Schüler und E. G. Jones, Zeits. f. Phys. **76**, 14 (1932).  
 169. S. Mrozowski, Zeits. f. Phys. **108**, 204 (1938).  
 170. W. Opechowski, Zeits. f. Phys. **109**, 485 (1938).  
 171. S. Mrozowski, Phys. Rev. **57**, 207 (1940); **61**, 605 (1942).  
 172. S. Mrozowski, Phys. Rev. **67**, 161 (1945).  
 173. K. G. Kessler, Phys. Rev. **77**, 559 (1950).  
 174. K. Murakawa, Phys. Rev. **78**, 480 (1950); **79**, 536 (1950).  
 175. E. W. Foster, Proc. Roy. Soc. A **200**, 429 (1950); G. R. Fowles, J. Opt. Soc. Am. **44**, 85 (1954).

## 51. ТАЛЛИЙ (Tl, Z=81)

176. H. Schüler und J. E. Keyston, Zeits. f. Phys. **70**, 1 (1931).  
 177. D. A. Jackson, Zeits. f. Phys. **75**, 293 (1932).  
 178. P. Köhler, Zeits. f. Phys. **113**, 306 (1939).  
 179. M. F. Crawford and A. L. Schawlow, Phys. Rev. **76**, 1310 (1949).

## 52. СВИНЕЦ (Pb, Z=82)

180. H. Kopfermann, Zeits. f. Phys. **75**, 363 (1932).  
 181. H. Schüler und E. G. Jones, Zeits. f. Phys. **75**, 563 (1932).  
 182. H. Schüler und E. G. Jones, Zeits. f. Phys. **76**, 14 (1932).  
 183. J. L. Rose and L. P. Granath, Phys. Rev. **40**, 760 (1932).  
 184. J. L. Rose, Phys. Rev. **47**, 122 (1935).  
 185. A. M. Crooker, Canad. J. Res. A **14**, 115 (1936).  
 186. M. F. Crawford, A. B. Melay and A. M. Crooker, Proc. Roy. Soc. A **158**, 455 (1937).  
 187. T. E. Manning, Phys. Rev. **76**, 464 (1949).  
 188. T. E. Manning, C. E. Anderson and W. W. Watson, Phys. Rev. **78**, 417 (1950).  
 189. K. Murakawa and S. Suwa, J. Phys. Soc., Japan **5**, 382 (1950); **5**, 429 (1950).  
 190. F. E. Geisiger, Phys. Rev. **79**, 212 (1950).  
 191. A. Stendel, Zeits. f. Phys. **113**, 438 (1952).  
 192. P. Brix, H. Van-Buttar, F. G. Houtermans und H. Kopfermann, Zeits. f. Phys. **133**, 192 (1952).  
 193. K. Murakawa, J. Phys. Soc., Japan **8**, 382 (1953).

## 53. ВИСМУТ (Bi, Z=83)

194. M. Fred, F. S. Tomkins, R. F. Barnes, Phys. Rev. **92**, 1324 (1953).

## 54. ТОРИЙ (Th, Z=90)

195. G. L. Stukenbrocker and J. R. McNally, J. Opt. Soc. Am. **43**, 36 (1953).

## 55. УРАН (U, Z=92)

196. O. E. Anderson and H. E. White, Phys. Rev. **71**, 911 (1947).  
 197. L. E. Burkhardt, G. L. Stukenbrocker and S. Adams, Phys. Rev. **1**, 83 (1949).

198. J. R. McNally, J. Opt. Soc. Am. **39**, 271 (1949).  
 199. D. D. Smith, G. L. Stukenbrocker and J. R. McNally, Phys. Rev. **84**, 383 (1951).

## 56. ПЛУТОНИЙ (Pu, Z=94)

200. J. G. Conway, M. Fred, J. Opt. Soc. Am. **43**, 216 (1953).

## 57. АМЕРИЦИЙ (Am, Z=95)

201. J. G. Conway and R. D. McLanghlin, Phys. Rev. **94**, 498 (1954).

## 58. РАЗНЫЕ ВОПРОСЫ

202. E. U. Condon, Phys. Rev. **49**, 459 (1936); E. Fermi and L. Marshall, Phys. Rev. **72**, 1139 (1947); L. J. Rainwater and W. W. Havens, Phys. Rev. **75**, 1295 (1949); L. L. Foldy, Phys. Rev. **78**, 693 (1952).  
 203. Lyman, Hanson and Scott, Phys. Rev. **84**, 626 (1951); Hammer, Rakai and Pidd, Phys. Rev. **90**, 341 (1953); Hofstadter, Fechter and McIntyre, Phys. Rev. **91**, 439 (1953).  
 204. L. N. Cooper and F. M. Henley, Phys. Rev. **91**, 480 (1953).  
 205. G. T. Siborg, Rev. Mod. Phys. **25**, 469 (1953).  
 206. W. Wefelmeir, Ann. d. Phys. **36**, 373 (1939).  
 207. W. Gordy, Phys. Rev. **76**, 139 (1949); R. D. Hill, Phys. Rev. **76**, 998 (1949); C. H. Townes, H. M. Foley and W. Low, Phys. Rev. **76**, 1415 (1949).  
 208. K. W. Ford, Phys. Rev. **90**, 29 (1953).  
 209. A. Bohr, Phys. Rev. **81**, 134 (1951).  
 210. A. Bohr and B. R. Mottelson, Phys. Rev. **89**, 316 (1953).  
 211. J. H. P. Hume and M. F. Crawford, Phys. Rev. **78**, 343 (1950).  
 212. Aronberg, Astrophys. Journ. **47**, 96 (1918).  
 213. G. Hansen, Naturwiss. **15**, 163 (1927).  
 214. H. Schüler und E. G. Jones, Naturwiss. **20**, 171 (1932).