

М.А.ЕЛЪЯШЕВИЧ

СПЕКТРЫ АТОМОВ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ

**ИЗДАНИЕ
ЛЕНИНГРАДСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
1940**

М. А. ЕЛЪЯШЕВИЧ

СПЕКТРЫ АТОМОВ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ

ИЗДАНИЕ ЛЕНИНГРАДСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ЛЕНИНГРАД 1940

Издание Ленинградского Государственного Университета.

Отв. редактор *И. П. Иванов.*

Техн. редактор *А. Н. Коварская*

Корректор *А. Ф. Прόкопович.*

Сдано в набор 4/VII 1940 г.

Подписано к печати 18/IX 1940 г.

М 22015. Тираж 400 экз. Печ. л. 9¹/₂. Авт. л. 13,1. Уч.-авт. л. 13,4. Колич. печ. зн. в 1 печ. л. 55.230. Формат бумаги 62×92. Заказ № 409. ЛГУ № 122.

Бумага ф-ки им. Володарского. Цена 20 руб.

2-я типография ОГИЗа РСФСР треста „Полиграфкнига“ „Печатный Двор“
им. А. М. Горького, Ленинград, Гатчинская, 26.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение	5
Часть I. Экспериментальные данные и методы их использования для анализа спектров	8
§ 1. Экспериментальные данные о спектрах редких земель	8
§ 2. Определение схемы уровней на основе экспериментальных данных	11
§ 3. Вероятность случайных повторений заданной разности частот	17
§ 4. Вероятность случайных повторений заданного расположения линий	27
Часть II. Систематика спектров атомов с нестроеными f -оболочками	35
§ 5. Термы конфигураций, состоящих из эквивалентных f -электронов. Простейшие конфигурации	35
§ 6. Термы конфигураций, состоящих более чем из трех эквивалентных f -электронов	45
§ 7. Термы смешанных конфигураций, содержащих f -электроны	54
§ 8. Эффект Зеемана	65
§ 9. Типы зеемановских расщеплений	99
§ 10. Энергетическое расположение уровней	103
§ 11. Величина взаимодействия спиновых и орбитальных моментов	108
Часть III. Результаты анализа спектров редких земель	122
§ 12. Общие результаты анализа спектров редких земель	122
§ 13. Анализ спектров редких земель, стоящих в начале группы	128
§ 14. Анализ спектров редких земель, стоящих в середине группы	136
§ 15. Анализ спектров редких земель, стоящих в конце группы	143
Литература (систематический указатель)	151

ПЕРЕЧЕНЬ ТАБЛИЦ

Таблица 1. Свойства редких земель и примыкающих к ним элементов	6
Таблица 2. Исследование спектров редких земель в печи Кинга	11
Таблица 3. Постоянная разность в спектре Sm I	12
Таблица 4. Часть схемы переходов для спектра Sm I	14
Таблица 5. Вероятность заданного числа случайных повторений определенной разности частот	24
Таблица 6. Значение числа повторений n , при котором вероятность становится малой	26
Таблица 7. Обозначения термов с различными L	36
Таблица 8. Мультиплетности термов с различными S	37
Таблица 9. Возможные состояния f -электрона	39
Таблица 10. Возможные M_L для двух эквивалентных f -электронов	39
Таблица 11. Значения M_L и возможные термы для двух эквивалентных f -электронов	40
Таблица 12. Определение термов для двух эквивалентных f -электронов	41
Таблица 13. Возможные значения $M_L = M_{L_1} + M_{L_2}$	43

Таблица 14. Значения M_L для трех эквивалентных f -электронов . . .	44
Таблица 15. Определение термов для трех эквивалентных f -электронов	45
Таблица 16. Наборы значений M_L при параллельных спинах	46
Таблица 17. Определение термов для 4 эквивалентных f -электронов .	47
Таблица 18. Определение термов для 5 эквивалентных f -электронов .	48
Таблица 19. Определение термов для 6 эквивалентных f -электронов .	48
Таблица 20. Определение термов для 7 эквивалентных f -электронов .	49
Таблица 21. Возможные термы для конфигураций, состоящих из эквивалентных f -электронов	50
Таблица 22. Число уровней с различными J для конфигураций, состоящих из эквивалентных f -электронов	52
Таблица 23. Возможные термы для конфигураций, состоящих из эквивалентных d -электронов	54
Таблица 24. Число невырожденных состояний для конфигураций $f^k s$, $f^k p$, $f^k d$	55
Таблица 25. Термы, возникающие из заданного терма при прибавлении различных электронов	56
Таблица 26. Термы, получающиеся для конфигураций типа $f^k s$, $f^k p$, $f^k d$	57
Таблица 27. Число уровней с различными J для конфигураций $f^k s$, $f^k p$, $f^k d$	57
Таблица 28. Число невырожденных термов для конфигураций $f^k sp$, $f^k ds$, $f^k dp$ и $f^k d^2$	59
Таблица 29. Термы, получающиеся для конфигураций типа $f^k sp$, $f^k ds$, $f^k dp$ и $f^k d^2$	59
Таблица 30. Число уровней с различными J для конфигураций типа $f^k sp$, $f^k ds$, $f^k dp$ и $f^k d^2$	60
Таблица 31. Сравнение конфигураций $4f^k$, $4f^{k-1}5d$ и $4f^{k-2}5d^2$	62
Таблица 32. Четность конфигураций, содержащих k внешних электронов	64
Таблица 33. Множители Ландэ для схемы связи Ресселя-Саундерса . .	67
Таблица 34. Уровни, соответствующие заданным значениям множителей Ландэ	77
Таблица 35. Относительные интенсивности составляющих в эффекте Зеемана	90
Таблица 36. Относительные интенсивности составляющих для различных переходов (поперечное наблюдение)	91
Таблица 37. Основные термы конфигураций, состоящих из эквивалентных электронов	104
Таблица 38. Основные термы элементов с недостроенными d -оболочками	104
Таблица 39. Факторы расщепления для глубоких термов конфигураций, содержащих f -электроны	117
Таблица 40. Факторы расщепления для электронов $4f$	120
Таблица 41. Факторы расщепления для электронов $5d$ и $6p$	121
Таблица 42. Нормальные конфигурации нейтральных атомов редких земель	124
Таблица 43. Нормальные конфигурации нейтральных и ионизированных атомов редких земель	126
Таблица 44. Уровни энергии Ce IV в см ⁻¹	129
Таблица 45. Уровни энергии Ce III	133
Таблица 46. Глубокие уровни Sm I	137
Таблица 47. Сравнение интервалов для термов 7F и 9F	138
Таблица 48. Глубокие уровни Sm II	140
Таблица 49. Глубокие уровни Eu I	142
Таблица 50. Уровни энергии Eu II	146
Таблица 51. Глубокие уровни Gd I	147

ВВЕДЕНИЕ

Редкие земли, как известно, образуют в периодической системе группу элементов, весьма схожих по своим химическим свойствам и по ряду физических свойств. Обычно к группе редких земель относят 14 элементов с порядковыми номерами от 58 (Ce) до 71 (Lu) включительно. Существование элемента 61 (Ii) до сих пор не установлено окончательно. Остальные элементы группы в большей или меньшей мере изучены в отношении их химических и физических свойств. В табл. 1 приведены некоторые данные для редких земель, а также для элементов, примыкающих к ним по своему положению в периодической системе.¹

С точки зрения строения атома особенности редких земель, в первую очередь их сходство между собою, объясняются тем, что у этих элементов происходит заполнение оболочки $4f$ после того, как более внешние оболочки $5s$, $5p$ и $6s$ уже заполнены. Обычно предполагается, что у всех редких земель имеется, помимо электронов в заполненных оболочках (включая два электрона $6s$), один $5d$ -электрон и $4f$ -электроны, и что при переходе от данного элемента к следующему прибавляется один $4f$ -электрон. Согласно этой схеме у первого элемента группы, церия, будет один $4f$ -электрон, у второго, празеодима, два $4f$ -электрона и т. д., наконец у последнего элемента, лютеция, четырнадцать f -электронов, что дает замкнутую оболочку $4f$. Тот факт, что все редкие земли обычно являются трехвалентными и дают ионы с тремя положительными зарядами, легко объясняется наличием трех внешних электронов $5d$ и $6s^2$. Это и является основным доводом в пользу нормальных конфигураций типа $4f^k 5d 6s^2$ (где k — число электронов $4f$ — определяет положение элемента в группе редких земель). С изложенной точки зрения могут быть объяснены и магнитные свойства ионов редких земель.²

Однако, нужно подчеркнуть, что отнюдь нельзя считать установленным, что нормальная конфигурация нейтральных атомов редких земель имеет вид именно $4f^k 5d 6s^2$, а не иной, например, $4f^{k+1} 6s^3$ или

¹ G. Hevesy, Die seltenen Erden vom Standpunkte des Atombaues, Berlin, 1927; перевод Г. Хевеши, Редкие земли с точки зрения строения атома, Ленинград, 1929.

² J. Van Vleck, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford, 1932.

Свойства редких земель и примыкающих к ним элементов

ТАБЛИЦА 1

Порядковый номер	Обозначение	Название	Атомный вес	Изотопы	Число внешних электронов			Валентность	Магнитный момент ионов
					4f	5d	6s		
55	Cs	Цезий	132,91	133	—	—	1	1	Магнитные моменты ионов редких земель выражены в бо-ровских магнетонах
56	Ba	Барий	137,36	130 132 134 135 136 137 138	—	—	2	2	
57	La	Лантан	138,92	139	—	—	2	3	
58	Ce	Церий	140,13	136 138 140 142	—	1	2	3, 4	
59	Pr	Празеодим	140,92	141	—	—	2	3, 4	
60	Nd	Неодим	144,27	142 143 144 145 146 148 150	—	—	2	3	
61	П	(Илий)	—	/	—	—	(2)	—	
62	Sm	Самарий	150,43	144 147 148 149 150 152 154	—	—	2	3, 2	
63	Eu	Европий	152,0	151 153	—	—	2	3, 2	
64	Gd	Гадолиний	158,9	152 154 155 156 157 158 160	—	—	2	3	
65	Tb	Тербий	159,2	159	—	—	2	3, 4	
66	Dy	Диспрозий	162,46	158 160 161 162 163 164	—	—	2	3	
67	Ho	Холмий	164,94	165	—	—	2	3	
68	Er	Эрбий	167,2	162 164 166 167 168 170	—	—	2	3	
69	Tu	Тулий	169,4	169	—	—	2	3	
70	Yb	Иттербий	173,04	168 170 171 172 173 174 176	—	—	2	3	
71	Lu	Лютеций	175,0	175 176	—	—	2	3	
72	Hf	Гафний	178,6	174 176 177 178 179 180	—	—	2	3	
73	Ta	Тантал	180,88	181	—	—	2	3, 4, 5	

$4f^{*}-5d^26s^2$. Не вызывает сомнений лишь то, что для редких земель происходит постепенное заполнение оболочки $4f$. Детальный ход этого заполнения пока еще неизвестен, и электронная структура атомов редких земель $4f^{*}5d6s^2$ отнюдь не является доказанной. Наоборот имеются данные для отдельных элементов, противоречащие этой электронной структуре. Далее, относительно ионизационных потенциалов атомов редких земель нет надежных данных.¹

Все эти вопросы могут быть выяснены путем изучения спектров редких земель. Если удастся распутать эти спектры, как для нейтральных, так и для ионизированных атомов, то можно будет определить не только нормальные конфигурации и ионизационные потенциалы, но и понять индивидуальные особенности отдельных редких земель.

В то время как в отношении химических свойств и большинства физических свойств (атомный объем, теплоемкость и т. д.) редкие земли, как уже указывалось, очень схожи между собой, спектры их очень сильно отличаются друг от друга. Общим для всех этих спектров является лишь их сложность. Число линий, выступающих на спектрограммах, зависит практически лишь от интенсивности источника света и экспозиции и может достигать десятков тысяч. Во всяком случае, приходится иметь дело со спектрами, состоящими из тысяч или, по крайней мере, из многих сот линий. При этих условиях анализ спектров очень труден, уже первая стадия анализа — отыскание постоянных разностей в спектре — весьма затрудняется большим числом случайных совпадений. Поэтому в настоящее время спектры большинства редких земель еще совсем не распутаны. Лишь в самое последнее время удалось частично проанализировать спектры некоторых редких земель.

Задачей данного обзора, написанного по инициативе акад. Д. С. Рождественского, является освещение современного положения анализа и систематики спектров редких земель. В первой части рассматриваются имеющиеся экспериментальные данные с точки зрения их пригодности для анализа и методы этого анализа. Во второй части излагается систематика спектров редких земель, в частности вопрос о том, какова должна быть структура спектров в зависимости от нормальной электронной конфигурации атома. Наконец, в третьей части разбираются результаты анализа спектров отдельных редких земель и по возможности намечаются задачи дальнейших исследований. Мы ограничиваемся в этом обзоре рассмотрением спектров редких земель в газообразном состоянии, т. е. спектров атомов и ионов, не касаясь вопроса о спектрах растворов солей редких земель и спектрах кристаллов. Эти вопросы, хотя и весьма интересны, но могут быть до конца разобраны, лишь когда спектры атомов будут достаточно изучены. Поэтому первоочередной задачей является изучение спектров атомов и ионов редких земель.

¹ Имеются лишь малонадежные данные L. Rolla и G. Piccardi, Phil. Mag. 7, 286, 1929.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И МЕТОДЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА СПЕКТРОВ

§ 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ О СПЕКТРАХ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ

Спектры редких земель являлись предметом многочисленных исследований, и в настоящее время имеется большой фактический материал относительно спектров испускания большинства редких земель в виде готовых таблиц наблюдаемых длин волн, включающих для отдельных элементов тысячи линий. Однако этот материал является отнюдь не равноценным для анализа спектров. В более старых работах, например, Эдера,¹ Кисса,² исследовался просто дуговой или искровой спектр различных редких земель. Однако, даже в спектрах дуги наблюдаются не только линии нейтральных атомов, но и линии ионизированных атомов. При этом остается неизвестным, какие линии принадлежат нейтральным атомам, а какие ионизированным. Разумеется, особенно высокой степени ионизации в дуге ожидать нельзя, и среди ионизированных будут преобладать однажды ионизированные атомы. Для анализа спектров редких земель, в силу их сложности, необходимо заранее отделить линии, соответствующие различной степени ионизации. Даже если такое разделение и произведено, анализ все же очень затруднителен, если нет данных о том, какие линии обладают более низким потенциалом возбуждения и какие более высоким.

Следует отметить, что для старых работ является также характерной ненадежность данных о принадлежности линий заданному элементу, так как отделение редких земель друг от друга весьма затруднительно и нет уверенности, что при старых исследованиях спектров использовались достаточно чистые вещества.

Новый этап в экспериментальном исследовании спектров редких земель открывают работы Кинга, применившего вместо искры и дуги вакуумную печь особой конструкции, получившую название печи Кинга.³ Эта печь представляет собой угольный цилиндр, нагреваемый электри-

¹ Eder, Sitz. d. Wien. Akad. 124, 707, 1915; 125, 883, 1916; 131, 199, 1922.

² Kiess, Bur. of Stand. 17, 317, 1921; 18, 201, 1922; 18, 695, 1923.

³ A. King, Astrophys. Journ. 56, 518, 1922.

ческим путем до высокой температуры и находящийся в вакууме. Исследуемое вещество испаряется в печи, и наблюдается его спектр испускания или поглощения. Температуру в такой печи можно доводить примерно до 2800° . Спектр испускания паров исследуемого вещества получается благодаря чисто температурному возбуждению, и поэтому чем выше температура, тем более высокие уровни атомов могут быть возбуждены. Это позволяет путем исследования спектра при различных температурах получить температурную классификацию линий в соответствии с трудностью их возбуждения. Конечно, эта классификация является довольно грубой, так как интенсивность заданной линии зависит не только от энергии возбуждения верхнего уровня, но и от вероятности соответствующего перехода. Тем не менее, и такая грубая классификация линий служит большим подспорьем при анализе спектров. Линии, возбуждаемые уже при самой низкой температуре, при которой начинается свечение, будут, вообще говоря, иметь наименьшие потенциалы возбуждения, при повышении температуры будут появляться все новые и новые линии. В печи Кинга, конечно, возбуждаются преимущественно линии нейтральных атомов, но все же при достаточно высокой температуре будут появляться и линии однажды ионизированных атомов. Линии ионизированных атомов могут быть идентифицированы путем сравнения спектров печи, дуги и искры. В последнем случае линии ионизированных атомов значительно усиливаются по сравнению с линиями нейтральных. Помимо этого можно установить, какие линии принадлежат ионизированным атомам, при помощи следующего метода: к исследуемому элементу подмешивается цезий. В виду низкого ионизационного потенциала атомы цезия легко ионизируются и получающиеся свободные электроны рекомбинируют с ионизированными атомами исследуемого элемента, благодаря этому ослабевают соответствующие линии. Этот метод особенно полезен, когда нужно отличить линии, получающиеся при переходах с высоких уровней нейтрального атома, от линий, получающихся при переходах с низких уровней ионизированного атома.

Сам Кинг произвел систематическое исследование спектров почти всех редких земель, отделил линии ионизированных атомов от линий нейтральных атомов и дал температурную классификацию линий¹. Кинг делит все линии на пять классов. Классы I и II включают линии, появляющиеся уже при низких температурах ($2000-2100^{\circ}$), причем к классу I отнесены линии, имеющие меньшую температурную зависимость. Класс III включает линии, появляющиеся при средних температурах ($2300-2400^{\circ}$), линии класса IV появляются при высоких температурах ($2600-2800^{\circ}$). Наконец, линии класса V либо появляются только в дуге, либо появляются в печи с очень малой интенсивностью. Большая часть линий ионизированных атомов принадлежит к классу V и лишь часть к классам IV и III. Данные, полученные Кингом, показывают, что в дуговых спектрах редких земель, действительно, имеется большое число линий ионизированных атомов. В таблицах, приводимых в работах Кинга, линии ионизированных атомов обозначены всегда буквой E.

¹ A. King. *Astrophys. Journ.* 68, 194, 1928; 72, 221, 1930; 74, 328, 1931; 78, 9, 1933; 82, 140, 1935; 89, 377, 1939.

При помощи печи Кинга можно получать и спектры поглощения. Такая работа была предпринята Полем¹ и им были получены спектры поглощения ряда редких земель. Изучение спектров поглощения имеет фундаментальное значение для анализа спектров, поскольку линии поглощения исходят со сравнительно небольшого числа нижних уровней, могущих с достаточной вероятностью возбуждаться термически. При температурах, достигаемых в печи Кинга, т. е. порядка 3000°K , средняя тепловая энергия будет порядка 2500 см^{-1} , и поэтому, принимая во внимание, что будет иметься больцмановское распределение атомов по различным уровням, следует ожидать линий поглощения, в основном, с уровней, лежащих выше нормального уровня не больше чем на $10000\text{--}15000 \text{ см}^{-1}$. Поэтому спектр поглощения будет гораздо проще спектра испускания. В длинноволновой части спектра поглощения будут преобладать легко возбуждаемые

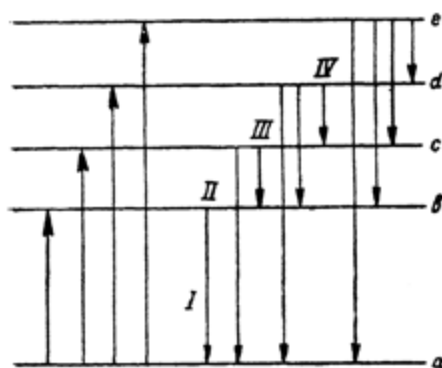


Рис. 1. Схема возбуждения линий различных классов.

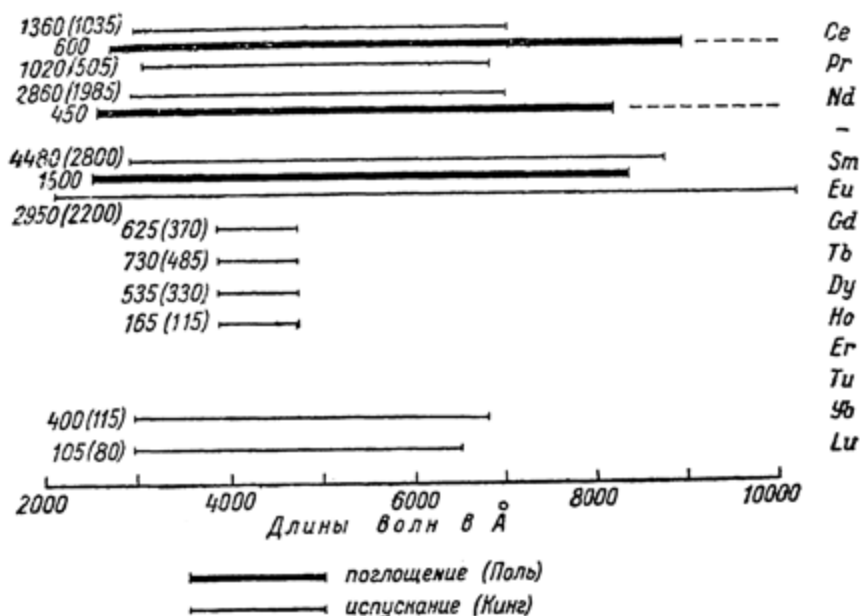
линии I и II класса Кинга, при переходе к коротким длинам волн начнут преобладать линии III класса, а затем IV класса, более трудно возбуждаемые. Это очень отчетливо видно на примере спектра самария. В длинноволновой области спектра поглощения, вплоть до 4000 \AA , встречаются почти исключительно линии I и II классов, в то время как в области короче 3000 \AA наблюдаются в основном линии IV класса и отчасти III, линии же I и II классов полностью отсутствуют. Связь спектров испускания и поглощения схематически пояснена на рис. 1. Слева показаны переходы в поглощении, справа — в испускании. Возбуждение групп уровней (b), (c), (d), (e) соответствует различным температурам в печи Кинга. Из схемы очевидно, что среди линий заданного класса, т. е. исходящих с заданной группы уровней, более длинноволновые будут наблюдаться лишь в испускании, а самые коротковолновые будут встречаться и в поглощении [переходы (c) \rightarrow (a) в классе II, переходы (d) \rightarrow (a) в классе III и т. д.], что действительно оправдывается на опыте.

Таким образом, в качестве надежного материала для анализа спектров имеются лишь данные, полученные при помощи печи Кинга. Сюда относятся данные самого Кинга для спектров испускания и данные Поля для спектров поглощения. В заключение мы приводим схематическую таблицу 2, в которой указаны области спектра, исследованные Кингом (тонкая черта) и Полем (жирная черта) и данные для которых опубликованы. Пунктиром обозначены области, в которых поглощение или испускание не обнаружено. Цифры указывают общее число линий в опубликованных таблицах (первая цифра) и число линий, принадлежащих нейтральным атомам (цифры в скобках). Из таблицы видно, что

для ряда элементов данных для анализа еще недостаточно и требуется дальнейшая экспериментальная работа по исследованию поглощения и испускания с помощью печи Кинга. На вопросе об особенностях спектров отдельных редких земель и на задачах дальнейших экспериментальных исследований мы еще подробно остановимся в последней части (§§ 12—15).

ТАБЛИЦА 2

Исследование спектров редких земель в печи Кинга



§ 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СХЕМЫ УРОВНЕЙ НА ОСНОВЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ¹

Определение схемы уровней, исходя из экспериментальных данных, т. е. из заданных частот спектральных линий, основано, как известно на применении комбинационного принципа. Прежде всего находят в спектре повторяющиеся разности частот. Эти разности частот соответствуют (если совпадения разностей частот не являются случайными, см. § 3) разностям энергий двух нижних (верхних) уровней, при переходах на которые с различных верхних (нижних) уровней и получаются соответствующие пары спектральных линий, как показано на рис. 2. Полученные результаты удобно располагать в виде таблицы из двух столбцов, причем разность частот линий, стоящих в первом и во втором столбцах, является постоянной.

В качестве примера мы приведем часть таблицы для пар линий,

¹ W. Albertson, *Astrophys. Journ.* 84, 26, 1936.
ЗБ "Научное наследие России"

дающих постоянную разность частот $519,34 \text{ см}^{-1}$ в спектре Sm I, повторяющуюся много десятков раз и дающую разность энергий двух нижних уровней (Δ_0 на рис. 2).

ТАБЛИЦА 3
Постоянная разность в спектре Sm I

16957,83	$519,27$	17477,10
305,84		305,90
17263,67	$519,33$	17783,00
149,51		149,61
17413,18	$519,43$	17932,61
563,02		562,86
17976,20	$519,27$	18495,47

Как видно из таблицы, разности в пределах точности измерения совпадают. Разности частот линий, стоящих в различных строках, будут для каждой пары строк также постоянны и соответствуют разностям энергий верхних уровней ($\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$ на рис. 2). Таким образом, в данном частном случае мы получаем два нижних уровня и четыре верхних, при переходах между которыми получаются восемь линий, приведенных в табл. 3.

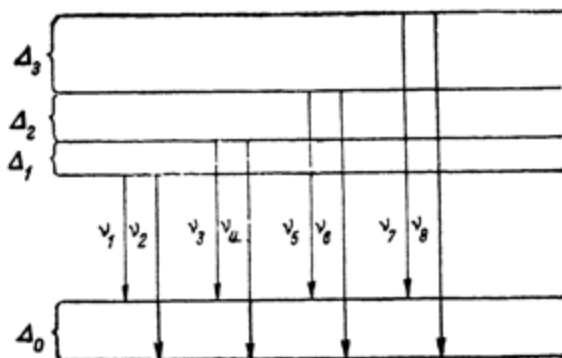


Рис. 2. Постоянные разности нижних и верхних уровней.

в спектре находят разности, совпадающие с разностями частот между строками таблицы; они будут, очевидно, соответствовать переходам с известных уровней с заданной разностью энергии на новые уровни. Соответствующие частоты приходится помещать в таблице в новых столбцах. Так, в приведенном примере повторяется, например, разность $455,40$ между первой и третьей строкой; это дает нижний уровень, лежащий на $292,58 \text{ см}^{-1}$ ниже ранее полученных уровней, соответствующие линии нужно поместить в новом столбце в таблице. Найденная разность $292,58$ оказывается много раз повторяющейся в спектре, что дает новые верхние уровни и т. д. Действуя подобным образом можно получить таблицу, содержащую много строк и столбцов и соответствующую переходам между рядом нижних и рядом верхних уровней. В такой таблице, вообще говоря, будет много пустых мест, в силу того что не каждый верхний уровень будет комбинировать с каждым нижним, вследствие наличия правил отбора. Основную роль при этом играет правило отбора для квантового числа J , определяющего полный момент количества движения атома и сохраняющего свой

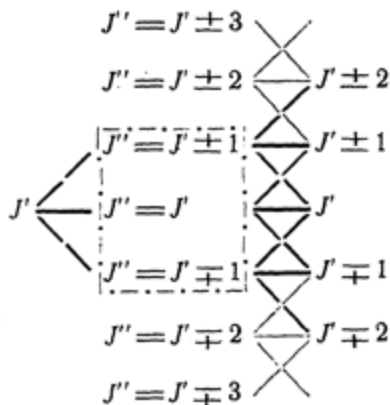
Подобная таблица является ядром для дальнейшего построения схемы уровней. Для этого в

смысл независимо от типа связи орбитальных и спиновых моментов количества движения (т. е. от того, имеет ли место случай связи Ресселя-Саундерса или иной тип связи, см. ч. II). Правило отбора для J , как известно, будет

$$J' - J'' = \Delta J = \pm 1, 0,$$

т. е. J при переходе может меняться не больше, чем на единицу. Это правило отбора относится к случаю дипольного излучения, с которым мы всегда и имеем дело, вне всякого сомнения, в спектрах поглощения и испускания атомов редких земель.¹

Встает вопрос об определении значений квантового числа J для исследуемых уровней. Сперва определяются относительные значения J следующим образом. Уровень с некоторым, пока неизвестным, J' будет комбинировать с тремя типами уровней — с уровнями $J'' = J' - 1$, $J'' = J'$ и $J'' = J' + 1$. Другие уровни с тем же J' будут комбинировать с теми же уровнями $J'' = J' - 1$, J' , $J' + 1$, уровни $J' + 1$ будут комбинировать лишь с частью этих уровней, а именно с уровнями $J'' = J'$ и $J'' = J' + 1$, и кроме того с уровнями $J'' = J' + 2$. Далее, уровни $J' + 2$ будут комбинировать лишь с уровнями $J'' = J' + 1$ из первоначальной группы уровней, затем с уровнями $J'' = J' + 2$ и, наконец, с уровнями $J'' = J' + 3$. Таким образом, мы получаем, исходя из заданного уровня, следующую схему:



Жирными линиями показаны комбинации с первоначальной группой уровней $J'' = J' \pm 1$, J' , $J' \mp 1$.

Исходя из данной схемы, мы получаем относительные значения J , при этом с точностью только до знака (т. е. в схеме можно выбрать либо верхний знак, либо нижний), так как пока неизвестно, какой из двух уровней $J'' = J' \pm 1$ есть $J' + 1$, и какой $J' - 1$. Для определения абсолютных значений J можно воспользоваться (в случае целых J) тем фактом, что переходы $J' = 0 \rightarrow J'' = 0$ являются запрещенными, и поэтому уровни $J' = 0$ комбинируют только с уровнями $J'' = J' + 1 = 1$, а уровни $J'' = 0$ — только с уровнями $J' = J'' + 1 = 1$. Таким образом, уровни $J = 0$ комбинируют только с одной группой уровней, а именно

¹ Дело обстоит, однако, иначе для спектров поглощения растворов и кристаллов редких земель.

с той, с которой комбинируют также уровни $J=1$ и $J=2$. Определив уровни $J=0$, мы устраняем неопределенность знака и устанавливаем абсолютные значения J для всех уровней.

Помимо изложенного способа определения абсолютных значений J , не всегда практически удобного, можно воспользоваться разного рода дополнительными данными, например, данными об эффекте Зеемана или теоретическими соображениями об ожидаемой схеме уровней.

Для иллюстрации изложенных соображений приведем пример. Пусть дана следующая схема переходов между уровнями А, В, С, D, Е, F, G, H и 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 (табл. 4), взятая из спектра Sm I. В таблице звездочками обозначены наблюдающиеся переходы. С уровнями Е, G и H комбинируют уровни 3, 5 и 6. Они должны иметь одинаковое J' . Уровень 4, комбинирующий с Е и G и, помимо того, с D, имеет, очевидно, J , отличающееся на единицу, т. е. для него $J=J' \pm 1$, а уровни 7 и 10 должны иметь J , отличающееся на два, т. е. для них $J=J' \pm 2$. Для уровней 1 и 9 получится $J=J' \pm 3$ и, наконец, для уровня 8 $J=J' \pm 4$. Значения J для уровней А, В, С, D, Е, F, G, соответственно будут равны $J' \pm 5$, $J' \pm 4$, $J' \pm 3$, $J' \pm 2$, $J' \pm 1$, J' , $J' \mp 1$.

ТАБЛИЦА 4
Часть схемы переходов для спектра Sm I

Уровни	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
А								*		
В	*							*	*	
С	*						*	*	*	*
D	*			*			*		*	*
Е			*	*	*	*	*			*
G		*	*	*	*	*				
H		*	*		*	*				

Но уровень А комбинирует только с одним уровнем 8, с которым комбинируют еще уровни В и С. Поэтому естественно предположить, что для уровня А $J=0$.¹ Отсюда сразу получаем, что $J'=5$ и что нужно взять нижний знак. Окончательные квантовые числа будут:

Уровни А В С D E F G 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
 $J=0$ 1 2 3 4 5 6 2 6 5 4 5 5 3 1 2 3

¹ Это подтверждается и более полным анализом спектра.
 ЗБ "Научное наследие России"

Таким образом, в рассматриваемом случае уровни A, B, C, D, E, F, G имеют последовательные квантовые числа, и для этих уровней каждое значение J встречается лишь по одному разу, что разумется, сильно упрощает анализ. Однако, и в более сложных случаях можно без особого труда определить квантовые числа J .

Наконец, необходимо выяснить, какие уровни являются верхними и какие нижними, так как схему уровней можно всегда перевернуть (см., например, рис. 2). Что этот вопрос не является в некоторых случаях совсем простым, можно судить по следующему факту. В 1933 г. Каллиа,¹ анализируя спектр Ce III, пришел к перевернутой схеме уровней, приняв верхние уровни за нижние.

Если мы имеем дело с поглощением, то вопрос решается просто, так как нижние уровни, с которых и происходит поглощение, должны лежать в сравнительно небольшом интервале частот, порядка нескольких тысяч см^{-1} , и при нагревании будут усиливаться линии, исходящие с выше расположенных нижних уровней. Например, для самария переходы происходят между семью уровнями, лежащими в интервале порядка 4000 см^{-1} , и большим числом уровней, лежащих в интервале порядка 20000 см^{-1} . Совершенно очевидно, что первая группа уровней является нижней (это вполне подтверждается и теоретическими соображениями).

Если известен только спектр испускания, то для спектров нормальных (а также однажды ионизированных) атомов критерием может служить принадлежность к определенным классам Кинга. Линии, исходящие с более высоких верхних уровней, должны принадлежать к более высоким классам Кинга. Это можно пояснить схемой уровней, изображенной на рис. 3. Линия ν_1 должна возбуждаться легче, чем линия ν_2 , и соответственно будет принадлежать к более низкому температурному классу. Если схему уровней перевернуть, то получится обратное положение: линия ν_2 должна возбуждаться легче, чем ν_1 . Помимо указанных критериев на помощь приходят теоретические соображения относительно схемы уровней данного атома, в частности относительно его нижних уровней, для которых в некоторых случаях можно ожидать простой структуры. Эти вопросы будут разобраны ниже, при рассмотрении систематики спектров.

До сих пор мы считали, что постоянные разности частот, встречающиеся в спектре, уже найдены. Однако, встает вопрос, как их находить. Обычно применяются два способа, являющиеся эквивалентными.

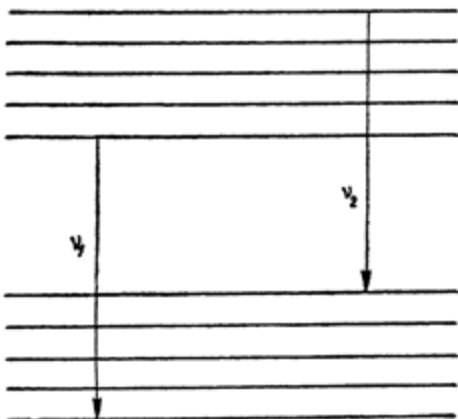


Рис. 3. Линии, принадлежащие к разным температурным классам.

¹ Kallia, Ind. J. of Phys. 8, 137, 1933.

Первый способ состоит в том, что частоты линий наносятся в определенном большом масштабе (например, 1000 см^{-1} на 50 или 100 см) на ленту из миллиметровой бумаги, а заданная разность наносится на отрезок ленты. Путем передвижения этого отрезка вдоль основной ленты обнаруживаются разности, совпадающие с данной. Подобным образом испытываются всевозможные разности частот.

Второй способ состоит в том, что из частоты каждой заданной линии вычитаются частоты всех остальных линий, таким образом получаются все встречающиеся в спектре разности. Затем смотрят, какие разности повторяются.

Однако, при большом числе линий оба способа являются очень громоздкими и отнимают значительное время. Поэтому уже первая стадия анализа спектров редких земель — нахождение постоянных разностей — является чрезвычайно трудоемкой задачей. Для ускорения нахождения

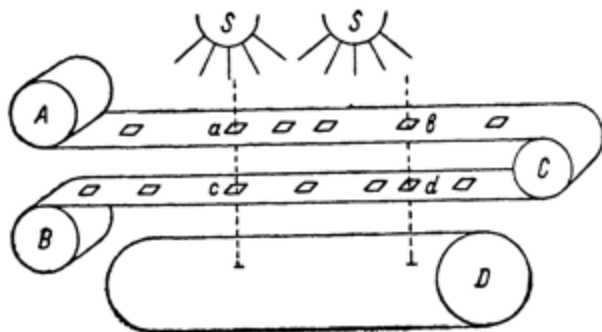


Рис. 4. Схема машины Гаррисона.

постоянных разностей Гаррисоном была сконструирована специальная машина „механический искатель разностей“ (mechanical interval sorter), позволяющая весьма быстро получать все разности, встречающиеся в спектре.¹ Принцип устройства машины Гаррисона следующий (рис. 4). На длинную почерненную ленту (в качестве которой удобно использовать киноленту) наносятся в масштабе отверстия, соответственно положению спектральных линий в спектре, так же как и при отыскании постоянных разностей при помощи ленты из миллиметровой бумаги (первый из описанных выше способов). Почерненная лента с отверстиями пропускается через валики A, B и C, как показано на рис. 4, так что одна часть ленты проходит под другой. Сверху установлены источники света S, а снизу имеется барабан D со светочувствительной бумагой. Если отверстия на верхнем и нижнем участках ленты не совпадают, то свет на барабан не попадает; при совпадении отверстий (на рис. 4 показаны два таких совпадения *ac* и *bd*) свет проходит и действует на светочувствительную бумагу на барабане. Следы, полученные на определенном месте барабана, соответствуют определенной разности частот (определяемой в данном случае расстояниями *aCc* и *bCd*). Застав-

¹ G. Harrison, J. Scient. Instr. 3, 753, 1932; 4, 581, 1933.

для двигаться одновременно ленту и барабан, получаем автоматическую регистрацию разностей частот, встречающихся в спектре. На рис. 5 приведен пример подобной записи, полученной при помощи машины типа Гаррисона. Отметки, полученные на определенной вертикали, соответствуют определенной разности частот и сразу видно, какие разности повторяются. На рис. 5 указаны стрелками такие повторяющиеся разности.

Для анализа спектров редких земель применение подобной машины всегда является весьма желательным.

Помимо описанной машины, Гаррисон в последнее время сконструировал „механический регистратор разностей“ (mechanical interval recorder), позволяющий еще облегчить работу по анализу спектров.¹ При помощи этого прибора быстро находятся все пары линий, дающие заданную разность.



Рис. 5. Запись, полученная при помощи машины Гаррисона.

§ 3. ВЕРОЯТНОСТЬ СЛУЧАЙНЫХ ПОВТОРЕНИЙ ЗАДАННОЙ РАЗНОСТИ ЧАСТОТ

В предыдущем параграфе мы предполагали, что постоянные разности частот соответствуют разностям энергий реально существующих уровней. Однако, при анализе спектров редких земель, как вообще спектров, состоящих из очень большого числа линий, следует обязательно учитывать, что повторение разностей частот может быть случайным. Действительно, при достаточном числе линий любая заданная разность частот будет встречаться в спектре большее или меньшее число раз. С увеличением числа линий в рассматриваемом участке спектра („плотности“ линий) число таких случайных повторений будет быстро расти. Результатом случайных совпадений может явиться не только повторение постоянной разности, но и осуществление какой-нибудь более сложной „схемы переходов“.

Весьма существенным является умение оценить вероятность случайных совпадений для различных случаев, чтобы знать, насколько реаль-

¹ G. Harrison, J. Opt. Soc. 28, 290, 1938.

ным является производимый анализ данного спектра. В этом и в следующем параграфе мы и займемся оценкой вероятности случайных совпадений.¹

Прежде всего мы разберем случай повторения заданной разности частот. Сразу встает вопрос о том, что считать определенной разностью частот ν . Если точность измерений отдельной спектральной линии мы обозначим через $\frac{\Delta}{2}$, то погрешность в определении относительного положения двух линий будет Δ , и некую разность частот можно считать совпадающей с ν , если она отличается от разности ν не более, чем на $\pm \Delta$. Если одну из линий закрепить, то другая должна лежать в интервале от $\nu - \Delta$ до $\nu + \Delta$, шириной 2Δ , чтобы можно было считать, что разность частот этих линий также есть ν . Изложенные соображения иллю-

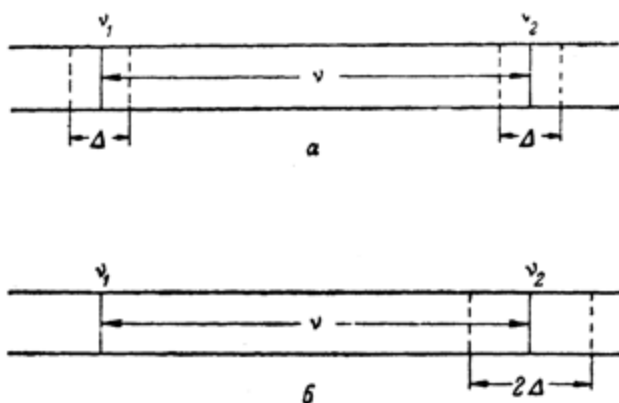


Рис. 6. Ошибка в определении разности частот:
а) незакрепленные линии;
б) закрепленная линия ν_1 .

стрируются рис. 6; причем рис. 6,а показывает погрешности в определении положений двух линий, разность частот которых равна ν , а рис. 6,б показывает допустимую погрешность в определении самой разности ν , причем первая линия ν_1 считается закрепленной.

В действительности, разумеется, $\frac{\Delta}{2}$ есть некая средняя величина; погрешности в определении положений отдельных линий будут различны и распределены согласно вероятностному закону типа гауссовой кривой. При наших расчетах, однако, поскольку важно лишь грубое определение вероятностей случайных совпадений, это является несущественным, и можно считать, что все положения рассматриваемой линии внутри интервала ширины Δ , определяемого средней погрешностью $\frac{\Delta}{2}$, являются равновероятными. Определим теперь вероятное число случайных повторений заданной разности ν , если дан участок спектра шириной L см⁻¹ с N спектральными линиями, где N — достаточно велико для того, чтобы можно было применять вероятностные сообра-

¹ G. Harrison, J. Scient. Instr. 4, 581, 1933.

жения, точнее говоря, чтобы можно было считать линии беспорядочно распределенными в данном участке. Возьмем некоторую линию в спектре и будем считать ее закрепленной. Для того чтобы определенная другая линия образовывала с ней разность ν , эта другая линия должна попасть в интервал ширины 2Δ , как мы видели выше (см. рис. 6, б). Вероятность попадания определенной линии в этот интервал будет, принимая во внимание, что эта линия может иметь любую частоту в пределах рассматриваемого интервала (предполагается беспорядочное распределение линий):

$$\gamma = \frac{2\Delta}{L}. \quad (1)$$

Вероятность попадания в этот интервал одной из всех N линий будет ¹

$$\varepsilon = \frac{2\Delta N}{L}. \quad (2)$$

Это есть вероятность того, что заданная линия образует с любой другой линией пару с разностью частот ν . Но такая пара может образоваться около каждой линии, лежащей не ближе, чем ν от правого края интервала L (считая, что в паре закрепленная линия всегда лежит слева). Вероятное число линий в интервале $L - \nu$ будет

$$N' = N \frac{L - \nu}{L}. \quad (3)$$

Отсюда получаем общее вероятное число пар с заданной разностью ν : ²

$$n_0 = \varepsilon N' = \frac{2\Delta \cdot N N'}{L} = \frac{2\Delta N^2}{L^2} (L - \nu). \quad (4)$$

Когда ν мало по сравнению с L , в (3) можно положить $N' = N$, и эта формула принимает вид

$$n_0 = \frac{2\Delta \cdot N^2}{L} = 2\Delta \cdot N_0^2 L, \quad (5)$$

где $N_0 = \frac{N}{L}$ — есть число линий на интервал в 1 см⁻¹.

Формула (5) и есть наша основная формула. Приведем пример. Если $L = 10000$ см⁻¹, точность измерений линий $\frac{\Delta}{2} = 0,1$ см⁻¹, а $N = 1000$, то

$$n_0 = \frac{2 \cdot 0,2 \cdot 10^6}{10^4} = 40,$$

¹ В том случае, если число промежутков 2Δ в участке L , равное $L/2\Delta$, много больше N , и, соответственно, одновременное попадание двух линий в участок 2Δ маловероятно.

² Действительно, из того факта, что ε есть вероятность образования около заданной линии пары с разностью ν , следует, что $n = \frac{1}{\varepsilon}$ есть среднее вероятное число линий, которое нужно взять, чтобы получить одну пару. $\frac{N'}{n} = \varepsilon N'$ будет вероятным числом пар, если имеется N' линий в интервале $L - \nu$.

т. е. получается весьма значительная величина. Любая разность частот будет в среднем встречаться 40 раз. При уменьшении числа линий в 5 раз, т. е. до 200, получим

$$n_0 = \frac{2 \cdot 0,2 \cdot 4 \cdot 10^4}{10^4} = 1,6.$$

Таким образом, число случайных повторений разностей частот сильно зависит от N , возрастая пропорционально квадрату N . Для спектров редких земель обычно Δ порядка $0,1 \text{ см}^{-1}$, а число линий на интервал в 10000 см^{-1} величина порядка нескольких сот (в благоприятных для анализа случаях). Соответственно, число случайных повторений любой разности частот является величиной порядка 10, что весьма затрудняет анализ спектров.

Пусть, однако, среди линий спектра выделена определенная группа по какому-то физическому признаку; например, рассматриваются линии, принадлежащие к одному температурному классу. Тогда для заданной разности число случайных совпадений сразу сильно падает, а число истинных совпадений может измениться гораздо меньше или даже совсем не измениться, если рассматриваемая разность частот соответствует разности энергий уровней, переходы между которыми встречаются лишь среди линий выделенной группы. Поэтому выделение линий по какому-нибудь физическому признаку имеет большое значение и может сильно облегчить анализ. Таким признаком может служить, помимо температурной зависимости, например, интенсивность; можно ожидать, что некоторые разности частот будут получаться между более интенсивными линиями. Конечно, чисто механическая разбивка линий в заданном интервале на группы не может принести пользу, так как число истинных совпадений будет при этом уменьшаться в той же пропорции, как и число случайных совпадений, т. е. будет изменяться пропорционально квадрату числа линий.

Мы нашли пока лишь вероятное число случайных совпадений, а существенно знать не только это число, но и вероятность данного числа совпадений, т. е. вероятность того, что заданная разность частот повторится определенное число раз n при вероятном числе повторений n_0 . Знание этой вероятности существенно для определения того, является ли наблюдаемое в спектре число повторений некоторой разности частот результатом случайных повторений или соответствует разности реальных уровней. Конечно, случайно может получиться очень большое число повторений, но если вероятность этого достаточно мала, то при достаточно большом числе повторений можно считать, что мы имеем дело с истинной разностью частот, соответствующей разности энергий уровней.

Мы подсчитаем вероятность того, что при некотором числе линий N в заданном интервале $L \gg \nu$ и при точности измерений $\frac{\Delta}{2}$ получится n случайных совпадений, т. е. что разность ν повторится именно n раз.

Выделим на расстоянии ν от каждой линии интервалы ширины 2Δ (рис. 7). В эти интервалы должны попасть по условию n линий из общего числа N ; это и будет обозначать, что заданная разность повто-

руется n раз. Вероятность попадания заданной линии в определенный промежуток ширины 2Δ будет, согласно (1), $\gamma = \frac{2\Delta}{L}$, а вероятность ее попадания в любой из выделенных N промежутков будет

$$\gamma N = \frac{2\Delta}{L} N = \epsilon. \quad (6)$$

Вероятность попадания первой и второй линий в промежутки 2Δ будет ϵ^2 , вероятность попадания в промежутки первых n линий равна ϵ^n .¹ Остальные $N-n$ линий не должны попадать в наши интервалы. Вероятность этого будет $(1-\epsilon)^{N-n}$. Общая вероятность попадания первых n линий в наши интервалы и непадения туда остальных $N-n$ линий будет

$$\epsilon^n (1-\epsilon)^{N-n}.$$

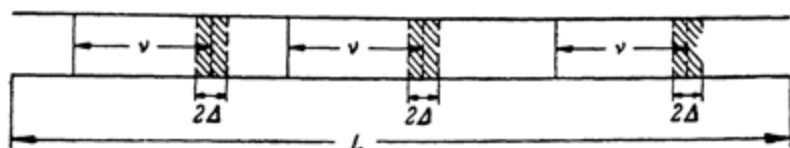


Рис. 7. Выделение интервалов ширины 2Δ .

Но в нужные интервалы могут попасть не первые n линий, а любые n линий из общего числа N . Поэтому это выражение нужно еще умножить на число сочетаний из N по n , т. е. на $\binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!}$, и мы окончательно получаем

$$\begin{aligned} w_n &= \epsilon^n (1-\epsilon)^{N-n} \frac{N!}{n!(N-n)!} = \\ &= \epsilon^n (1-\epsilon)^{N-n} \frac{N \cdot (N-1) \dots (N-n+1)}{n!}. \end{aligned} \quad (7)$$

Благодаря наличию множителя $n!$ это выражение очень сильно зависит от n и можно приближенно считать постоянной медленно меняющуюся с n величину

$$(1-\epsilon)^{N-n} = \frac{(1-\epsilon)^N}{(1-\epsilon)^n}.$$

Далее

$$\frac{N!}{(N-n)!} = N(N-1) \dots (N-n+1) \approx N^n.$$

¹ При этом мы считаем вероятность попадания двух или нескольких линий в тот же самый промежуток малой, что справедливо, когда число промежутков N велико, а число попаданий в промежутки n мало по сравнению с N . Если не ставить этого условия, то нужно для вероятности попадания второй линии в свободные промежутки брать $\frac{2\Delta}{L} (N-1)$, для третьей линии $\frac{2\Delta}{L} (N-2)$ и т. д. и вместо $\epsilon^n = \left(\frac{2\Delta}{L}\right)^n N^n$ получится $\left(\frac{2\Delta}{L}\right)^n N(N-1) \dots (N-n+1)$.

Таким образом, наше предположение сводится к замене

$$N(N-1) \dots (N-n+1) \text{ через } N^n.$$

Отсюда

$$w_n \approx \text{const} \cdot \epsilon^n \frac{N^n}{n!} = \text{const} \cdot \frac{(\epsilon N)^n}{n!}. \quad (8)$$

Но $\epsilon N = n_0$ — вероятному числу повторений, и поэтому

$$w_n = \text{const} \cdot \frac{n_0^n}{n!} \quad (9)$$

Легко проверить, что это выражение имеет максимум при $n \approx n_0$ и что среднее значение n также будет приближенно равно n_0 , как и должно иметь место. Действительно, максимальное значение w_n можно определить из условия

$$\frac{d \lg w_n}{dn} = \frac{d}{dn} (n \lg n_0 - \lg n!) = 0.$$

Приближенно, заменяя по формуле Стирлинга $n!$ через $\left(\frac{n}{e}\right)^n$, получаем

$$\frac{d}{dn} (n \lg n_0 - n \lg n + n \lg e) = \lg n_0 - \lg n - 1 + 1 \approx 0,$$

откуда

$$\lg n_0 \approx \lg n,$$

т. е. w_n достигает максимума при $n \approx n_0$.

Среднее значение n будет равно

$$\bar{n} = \frac{\sum n w_n}{\sum w_n} \approx \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n \frac{n_0^n}{n!}}{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{n_0^n}{n!}} = \frac{n_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n_0^{n-1}}{(n-1)!}}{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{n_0^n}{n!}} = n_0,$$

как мы и утверждали.

Согласно формуле (9) можно вычислить относительные вероятности различного числа повторений заданной разности при определенном значении n_0 . Мы приводим результаты вычислений для различных n_0 от 0,01 до 50 в табл. 5, а также в виде графика (рис. 8). Нормировка w_n произведена таким образом, что в таблице полная вероятность $\sum_n w_n$

приравнена 1000, а при построении графика максимальная вероятность $w_{n_0} = c \frac{n_0^{n_0}}{n_0!}$ принята за 100. Мы видим, что, начиная с некоторого n , вероятность очень быстро убывает. Пользуясь табл. 5 или графиком, легко выяснить, может ли данное число совпадений быть случайным или нет. Так, например, Альбертсон¹ при анализе спектра Sm II нашел разность, повторяющуюся 33 раза при $n_0 = 12$. Вероятность такого числа случайных повторений заданной разности очень мала, и, следовательно, эта разность является несомненно реальной.

¹ W. Albertson, *Astrophys. Journ.* **84**, 26, 1936.

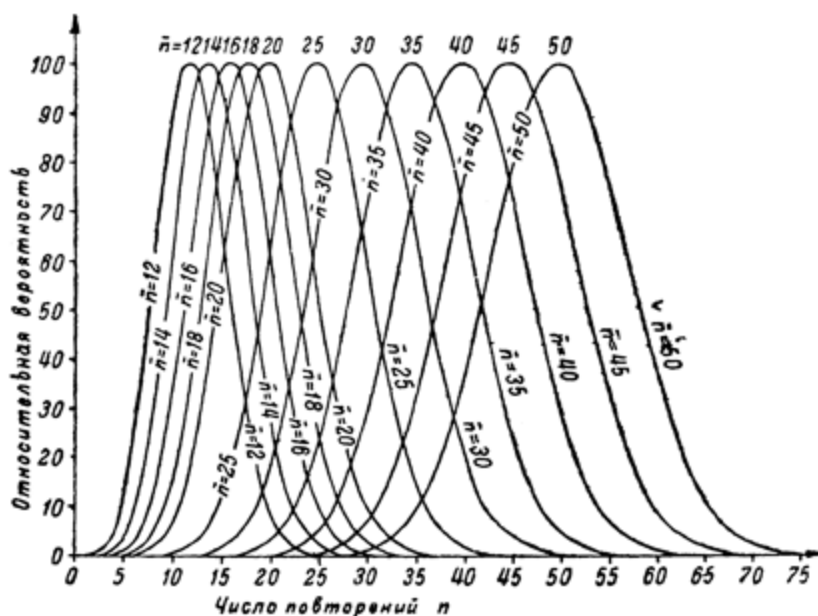
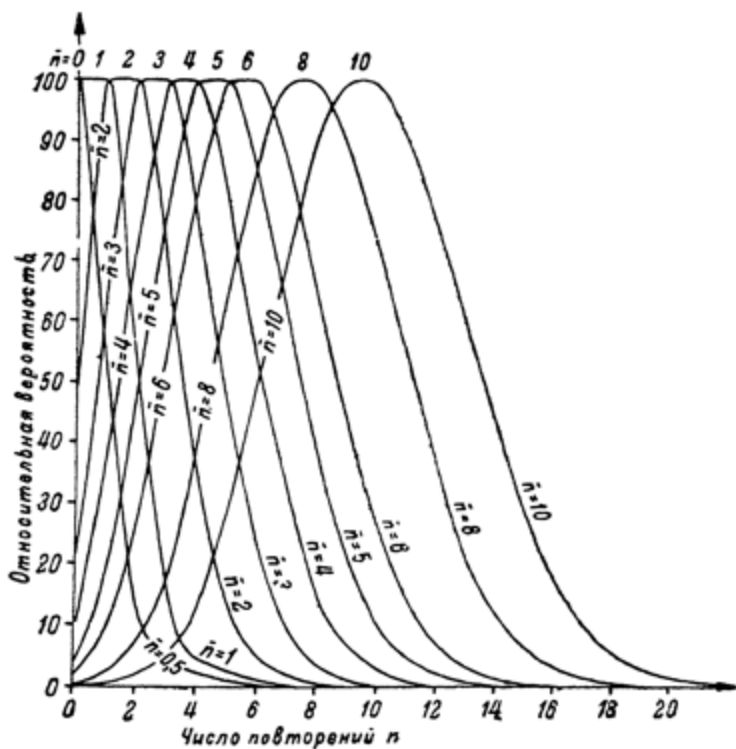


Рис. 8. Вероятность повторений разностей частот:

а) для \bar{n} от 0,5 до 10

б) для \bar{n} от 12 до 50.

ТАБЛИЦА 5
Вероятность заданного числа случайных повторений определенной разности частот
п от 0,01 до 0,5

Среднее число повторений $\bar{n} = n_0$	Число повторений														
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$\bar{n} = 0,01$	990	10	0,05	0,0002	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\bar{n} = 0,02$	980	20	0,2	0,0013	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\bar{n} = 0,05$	952	47	1,2	0,02	0,0002	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\bar{n} = 0,1$	905	90	4,5	0,15	0,004	0,0001	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\bar{n} = 0,2$	819	164	16,4	1,1	0,06	0,002	0,0001	—	—	—	—	—	—	—	—
$\bar{n} = 0,5$	607	303	76	12,7	1,5	0,15	0,01	—	—	—	—	—	—	—	—

п от 1 до 6

Среднее число повторений $\bar{n} = n_0$	Число повторений														
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$\bar{n} = 1$	368	368	184	61,3	15,7	3,1	0,51	0,074	0,0092	0,001	0,0001	—	—	—	—
$\bar{n} = 2$	136	271	271	180	90	36	12,0	3,3	0,85	0,2	0,04	0,01	0,003	0,0004	—
$\bar{n} = 3$	50	149	224	224	168	101	50,5	21,6	8,2	2,7	0,8	0,13	0,05	0,02	0,003
$\bar{n} = 4$	20	73	146	196	196	156	104	59	30	13,2	5,3	1,9	0,6	0,20	0,055
$\bar{n} = 5$	7	34	85	140	175	175	146	105	66	37	17	8,3	3,5	1,3	0,48
$\bar{n} = 6$	2,5	15	44,5	89	134	161	161	137	104	69	41,5	22,5	11,2	5,2	2,2

п от 8 до 18

Среднее число повто- рений $\bar{n} = n_0$	Ч и с л а о п о в т о р е н и й																	
	0,1	2,3	4,5	6,7	8,9	10,11	12,13	14,15	16,17	18,19	20,21	22,23	24,25	26,27	28,29	30,31	32,33	34,35
$\bar{n} = 8$	3	39	149	262	264	171	78	26	6,6	1,6	0,22	0,03	0,0035	0,0003	—	—	—	—
$\bar{n} = 10$	0,5	8,3	57	153	238	239	167	87	35	11	2,8	0,6	0,1	0,015	0,002	0,0002	—	—
$\bar{n} = 12$	0,1	2,2	18	68	155	220	219	162	93	42	15,3	4,6	1,2	0,26	0,05	0,007	0,001	0,0002
$\bar{n} = 14$	0,01	0,46	5,1	26,5	78,5	152	204	204	158	95	48	19,6	6,7	2,0	0,5	0,11	0,02	0,004
$\bar{n} = 16$	0,002	0,1	1,3	8,6	33	84	147	192	193	152	99	53	23,5	9,0	3,0	0,9	0,2	0,05
$\bar{n} = 18$	0,0003	0,02	0,23	2,6	12,5	39	87	144	183	182	148	103	55	27	11,4	4,1	1,3	0,4

п от 20 до 50

Среднее число повто- рений $\bar{n} = n_0$	Ч и с л а о п о в т о р е н и й															
	0—5	6—10	11—15	16—20	21—25	26—30	31—35	36—40	41—45	46—50	51—55	56—60	61—65	66—70	71—75	76—80
$\bar{n} = 20$	0,07	10,8	145	402	330	99	12,7	0,8	0,025	0,0005	—	—	—	—	—	—
$\bar{n} = 25$	0,0013	0,58	21,5	163	368	310	115	20,5	1,9	0,1	0,003	—	—	—	—	—
$\bar{n} = 30$	—	0,02	1,9	33	173	341	295	124	28	3,6	0,3	0,014	—	—	—	—
$\bar{n} = 35$	—	0,0007	0,12	4,2	44	178	319	279	133	36	5,9	0,6	0,04	0,002	—	—
$\bar{n} = 40$	—	—	0,005	0,36	7,2	54	182	299	268	138	42	8,4	1,1	0,1	0,006	0,0003
$\bar{n} = 45$	—	—	—	0,025	0,8	10,7	63	181	283	257	142	49,5	11,3	1,8	0,2	0,015
$\bar{n} = 50$	—	—	—	0,0012	0,07	1,5	14,6	70	181	270	247	144	55	14,2	2,6	0,35

При пользовании таблицей следует иметь в виду, что при больших n вероятность всех значений n , больше заданного, меньше вероятности одного этого значения n , в силу быстрого убывания вероятности с возрастанием n . Так, например, при $\bar{n} = 3$ вероятность всех значений $n > 15$ меньше, чем вероятность значения $n = 15$, которая равна 0,0005. Для удобства мы приводим в табл. 6 для различных n_0 такие значения n , что вероятность всех больших значений n будет меньше, чем 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} . При пользовании этой таблицей для определения того, является ли заданное число повторений результатом случайных совпадений или нет, следует иметь в виду следующее обстоятельство. Вычисленные вероятности относятся к повторению заданной разности частот, а общее число m различных возможных в спектре разностей частот весьма значительно. Например, число разностей частот от 0 до 500 см^{-1} , при точности измерений $\frac{\Delta}{2} = 0,1 \text{ см}^{-1}$, будет равно

$$m = \frac{500}{2\Delta} = \frac{500}{0,4} = 1250.$$

ТАБЛИЦА 6

Значение числа повторений n , при котором вероятность становится малой

Среднее число повторений $\bar{n} = n_0$	Вероятность меньше				
	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
0,01	$n > 1$	$n > 1$	$n > 1$	$n > 2$	$n > 2$
0,02	$n > 1$	$n > 1$	$n > 2$	$n > 2$	$n > 3$
0,05	$n > 1$	$n > 2$	$n > 2$	$n > 3$	$n > 3$
0,1	$n > 1$	$n > 2$	$n > 3$	$n > 3$	$n > 4$
0,2	$n > 2$	$n > 3$	$n > 3$	$n > 4$	$n > 5$
0,5	$n > 3$	$n > 4$	$n > 5$	$n > 6$	$n > 7$
1	$n > 4$	$n > 5$	$n > 6$	$n > 8$	$n > 9$
2	$n > 6$	$n > 7$	$n > 9$	$n > 11$	$n > 12$
3	$n > 8$	$n > 9$	$n > 11$	$n > 13$	$n > 14$
4	$n > 9$	$n > 11$	$n > 13$	$n > 15$	$n > 17$
5	$n > 11$	$n > 13$	$n > 15$	$n > 17$	$n > 19$
6	$n > 12$	$n > 15$	$n > 17$	$n > 19$	$n > 21$
8	$n > 15$	$n > 18$	$n > 20$	$n > 23$	$n > 25$
10	$n > 18$	$n > 21$	$n > 24$	$n > 26$	$n > 28$
12	$n > 21$	$n > 24$	$n > 27$	$n > 29$	$n > 32$
14	$n > 24$	$n > 27$	$n > 30$	$n > 33$	$n > 35$
16	$n > 26$	$n > 30$	$n > 33$	$n > 36$	$n > 39$
18	$n > 29$	$n > 33$	$n > 36$	$n > 39$	$n > 42$
20	$n > 31$	$n > 35$	$n > 39$	$n > 42$	$n > 45$
25	$n > 37$	$n > 42$	$n > 46$	$n > 49$	$n > 52$
30	$n > 45$	$n > 49$	$n > 53$	$n > 57$	$n > 60$
35	$n > 50$	$n > 55$	$n > 59$	$n > 63$	$n > 67$
40	$n > 56$	$n > 61$	$n > 66$	$n > 70$	$n > 74$
45	$n > 62$	$n > 68$	$n > 73$	$n > 77$	$n > 81$
50	$n > 67$	$n > 74$	$n > 79$	$n > 83$	$n > 87$

Для того чтобы можно было некоторую разность частот при заданном числе повторений n считать реальной; вероятность w_n такого числа повторений, умноженная на m , должна быть мала по сравнению с единицей.

Действительно, если число различных возможных разностей частот есть m , а вероятность заданного числа повторений n (при нормировке на единицу) есть w_n , то среднее число различных частот, каждая из которых будет повторяться n раз, будет mw_n . Только когда эта величина много меньше единицы, можно считать реальной разность, повторяющуюся n раз. Мы получаем условие

$$mw_n \ll 1, \quad (10)$$

или

$$w_n \ll \frac{1}{m}.$$

Так как в табл. 5 сумма вероятностей $\sum_n w_n$ принята за 1000, то числа в таблице будут непосредственно давать mw_n для $m=1000$. Таким образом, таблица дает средние числа разностей, повторяющихся по n раз, при заданном n_0 и при общем числе различных разностей, равном 1000. В приведенном примере для Sm II выполняется не только условие $w_n \ll 1$ но и условие (10), что и позволяет сделать вывод о реальности разности, повторяющейся 33 раза.

§ 4. ВЕРОЯТНОСТЬ СЛУЧАЙНЫХ ПОВТОРЕНИЙ ЗАДАННОГО РАСПОЛОЖЕНИЯ ЛИНИЙ

Теперь мы перейдем к рассмотрению вопроса о вероятности повторения более сложных сочетаний линий. В этом случае, так же как и

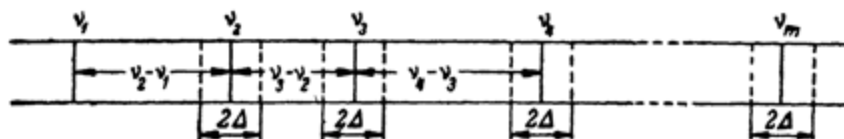


Рис. 9. Определенное расположение линий.

раньше, необходимо определить, что подразумевается под заданным расположением линий.

Пусть нам дано определенное расположение линий v_1, v_2, \dots, v_m , т. е. разности $v_2 - v_1, v_3 - v_2, v_4 - v_3$ и т. д. (рис. 9). Закрепим первую линию. Если точность измерений, так же как и раньше, равна $\frac{\Delta}{2}$, то ошибка в определении положения любой линии не должна превышать Δ , т. е. $v_k - v_1$ ($k=2, 3, \dots, m$) может меняться в пределах от $(v_k - v_1) - \Delta$ до $(v_k - v_1) + \Delta$. Таким образом, при закреплённой первой линии остальные должны лежать в промежутках 2Δ , как показано на рис. 9. Однако, не все положения линий внутри промежутков 2Δ возможны, так как разность положений любых двух линий i и k не должна отклоняться больше чем на $\pm \Delta$ от $v_i - v_k$. Например, нельзя считать линии первую, вторую и третью дающими интервалы $v_2 - v_1$ и $v_3 - v_2$, если линия вторая имеет частоту $v_2 - \Delta$, а линия третья — частоту $v_3 + \Delta$. Хотя при этом по отношению к первой линии v_1 линии v_2 и v_3 лежат в дозволенных интервалах, их разность отличается от $v_2 - v_3$ на 2Δ , чего по условию не должно быть. Это надо иметь всегда

в виду при установлении принадлежности линий к определенной комбинации — разность частот любых двух линий не должна отличаться больше чем на $\pm \Delta$ от среднего значения этой разности.

Определим теперь, какие из всех возможных расположений линий внутри соответствующих интервалов допустимы. Для наглядности мы изобразим графически (рис. 10) пределы возможных отклонений линий

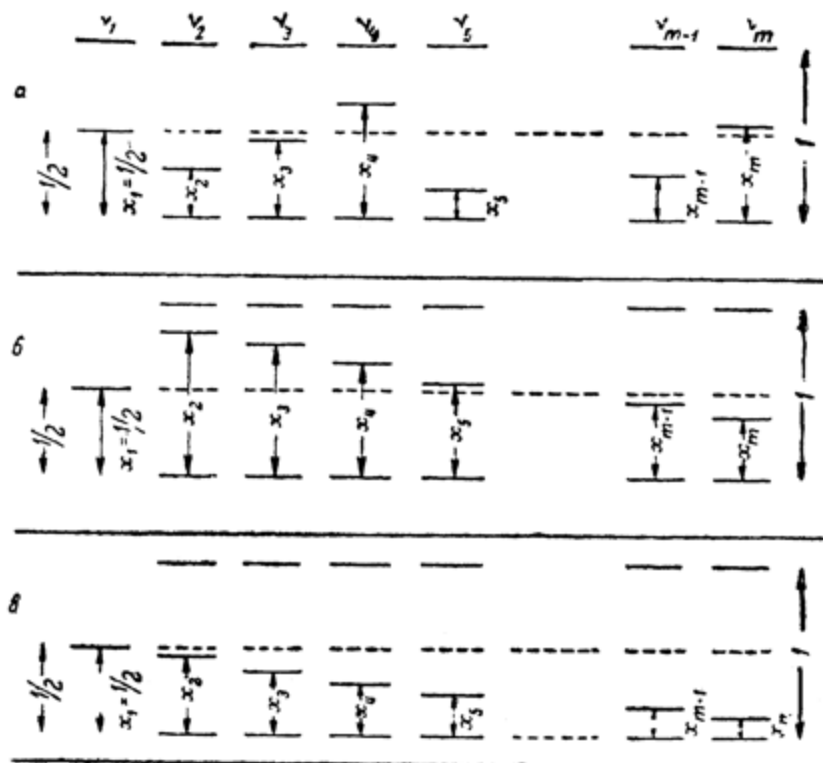


Рис. 10. Расположение линий в выделенных интервалах:

а) Общий случай

б) При условии (12) и $x_2 > \frac{1}{2}$

в) При условии (12) и $x_2 < \frac{1}{2}$

от средних положений $\nu_2 - \nu_1, \nu_3 - \nu_1, \dots, \nu_m - \nu_1$. Для каждой линии, кроме закрепленной первой, возможны отклонения величиной от $-\Delta$ до $+\Delta$. Средняя пунктирная линия на чертеже соответствует среднему положению линий $\nu_2, \nu_3, \dots, \nu_m$. Положение каждой линии по отношению к нижнему краю промежутка мы определим координатой x_k , выраженной в единицах 2Δ . Тогда $x_1 \equiv \frac{1}{2}$ (первая линия закреплена), для нижнего края (начала) каждого промежутка $x_k = 0$, для середины $x_k = \frac{1}{2}$ и для верхнего края (конца) промежутка $x_k = 1$. Согласно сказанному выше, положения двух линий не должны отличаться более чем

на Δ , т. е. в единицах 2Δ более чем на $\frac{1}{2}$. Вероятность положения k -й линии в интервале $x_k, x_k + dx_k$ будет просто dx_k , считая, что все положения линии в интервале 2Δ равновероятны (см. стр. 18). Вероятность того, что первая линия будет лежать в интервале dx_2 , вторая — в интервале dx_3 и т. д., будет $dx_2 dx_3 \dots dx_m$. Полная вероятность того, что будет осуществляться какое-либо расположение линий (независимо от их взаимного положения), равна

$$\int_0^1 dx_2 \int_0^1 dx_3 \dots \int_0^1 dx_m = 1. \quad (11)$$

Положим теперь, что

$$x_2 \geq x_3 \geq x_4 \geq \dots \geq x_m. \quad (12)$$

Это означает, что из всех возможных расположений линий мы берем лишь долю $\frac{1}{(m-1)!}$. В самом деле, из каждого расположения, для которого выполняется условие (12), мы можем получить путем перестановок $(m-1)! - 1$ расположений, для которых это условие не будет выполнено и каждое из которых будет обладать той же вероятностью. Вероятность всех возможных расположений линий, удовлетворяющих условию (12), будет

$$\int_0^1 dx_2 \int_0^{x_2} dx_3 \int_0^{x_3} dx_4 \dots \int_0^{x_{m-1}} dx_m = \frac{1}{(m-1)!}, \quad (13)$$

т. е. действительно равна $\frac{1}{(m-1)!}$.

Теперь мы используем условие, что положения любых двух линий не должны отличаться более чем на $\frac{1}{2}$. Применяя это условие к крайним линиям m и 2, получим

$$x_2 - x_m \leq \frac{1}{2},$$

а для всех остальных линий, в силу (12), условие $x_i - x_k \leq \frac{1}{2}$ будет выполняться автоматически.

Допустимыми будут все расположения линий, для которых при $x_2 > \frac{1}{2}$ (рис. 106) x_m меняется от $x_2 - \frac{1}{2}$ до x_{m-1} , x_{m-1} меняется от $x_2 - \frac{1}{2}$ до x_{m-2} , x_{m-2} меняется от $x_2 - \frac{1}{2}$ до x_{m-3} и т. д., а при $x_2 < \frac{1}{2}$ (рис. 10в) x_m меняется от 0 до x_{m-1} , x_{m-1} меняется от 0 до x_{m-2} и т. д. Общая вероятность всех допустимых расположений будет

$$w = \int_{1/2}^1 dx_2 \int_{x_2 - 1/2}^{x_2} dx_3 \int_{x_2 - 1/2}^{x_3} dx_4 \dots \int_{x_2 - 1/2}^{x_{m-2}} dx_{m-1} \int_{x_2 - 1/2}^{x_{m-1}} dx_m + \\ + \int_{1/2}^1 dx_2 \int_{x_2}^{x_2} dx_3 \int_{x_2}^{x_3} dx_4 \dots \int_{x_2}^{x_{m-2}} dx_{m-1} \int_{x_2}^{x_{m-1}} dx_m.$$

Это выражение легко вычисляется, если в первом члене заменить переменные x_3, x_4, \dots, x_m через

$$x_3 - \left(x_2 - \frac{1}{2}\right), x_4 - \left(x_2 - \frac{1}{2}\right) \dots, x_m - \left(x_2 - \frac{1}{2}\right),$$

так как при этом в первом члене нижние пределы интегрирования заменяются на нули. Получаем

$$\begin{aligned} w &= \int_{1/2}^1 dx_2 \int_0^{1/2} dx'_3 \int_0^{x'_3} dx'_4 \dots \int_0^{x'_{m-2}} dx'_{m-1} \int_0^{x'_{m-1}} dx'_m + \\ &+ \int_0^{1/2} dx_2 \int_0^{x_2} dx_3 \int_0^{x_2} dx_4 \dots \int_0^{x_{m-2}} dx_{m-1} \int_0^{x_{m-1}} dx_m = \\ &= \int_{1/2}^1 dx_2 \int_0^{1/2} \frac{x_3^{m-3}}{(m-3)!} dx'_3 + \int_0^{1/2} dx_2 \int_0^{x_2} \frac{x_3^{m-3}}{(m-3)!} dx_3 = \frac{1}{2^{m-1}(m-2)!} + \\ &+ \frac{1}{2^{m-1}(m-1)!} = \frac{1}{2^{m-1}(m-2)!} \left(1 + \frac{1}{m-1}\right). \end{aligned}$$

Отсюда

$$w = \frac{1}{2^{m-1}} \frac{m}{(m-1)!} \quad (14)$$

Умножая это выражение на число возможных перестановок $m-1$ линий, получаем окончательную вероятность допустимых расположений линий в виде

$$w(m) = w \cdot (m-1)! = \frac{m}{2^{m-1}}. \quad (15)$$

Это и есть доля допустимых расположений линий в промежутках 2Δ (т. е. расположений, совместимых с принадлежностью линий к определенной комбинации с заданными разностями $v_2 - v_1, v_3 - v_1, \dots, v_m - v_1$) среди всех возможных расположений, учитываемых в формуле (11).

Для пары линий $m=2$ и, следовательно, $w=1$, как очевидно и, должно иметь место. Для последовательных значений m получаем

$m =$	3	4	5	6	7	8	9	10
$w_m =$	$\frac{3}{4} = 0,75$	$\frac{1}{2} = 0,50$	$\frac{5}{16} = 0,31$	$\frac{3}{16} = 0,19$	$\frac{7}{64} = 0,11$	$\frac{1}{16} = 0,06$	$\frac{9}{256} = 0,04$	$\frac{5}{256} = 0,02$

Вместо того чтобы брать для каждой линии возможный интервал 2Δ и затем из всех возможных расположений выбирать долю $w(m)$ допустимых расположений, можно считать, что для каждой линии имеется допустимый промежуток $2\Delta \cdot \frac{1}{\sqrt{w(m)}}$. Вероятность попадания линии в этот промежуток будет $\frac{1}{2\Delta} \cdot 2\Delta \cdot \frac{1}{\sqrt{w(m)}} = \frac{1}{\sqrt{w(m)}}$ и

$(\sqrt[m-1]{w(m)})^{m-1} = w(m)$. Иначе говоря, $2\Delta \cdot \sqrt[m-1]{w(m)}$ будет эффективным допустимым промежутком для каждой линии:

$$\delta_{\text{eff}} = 2\Delta \cdot \sqrt[m-1]{w(m)} = 2\Delta \cdot \sqrt[m-1]{\frac{m}{2^{m-1}}} = \Delta \cdot \sqrt[m-1]{m}. \quad (16)$$

Мы получим для различных m (в единицах Δ)

$m =$	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\delta_{\text{eff}} =$	2	1,73	1,59	1,50	1,43	1,38	1,35	1,32	1,29

В пределе, разумеется, эффективная ширина δ_{eff} стремится к Δ .

Определим теперь, как и в предыдущем параграфе, вероятное число повторений заданной комбинации из m линий в интервале L , содержащем N линий. Общую ширину комбинации $v_m - v_1$ мы обозначим при этом через v .

Закрепим первую линию. Вероятность попадания одной из N линий в заданный интервал ширины 2Δ будет [см. (2)]

$$\varepsilon = \frac{2\Delta}{L} N, \quad (17)$$

а вероятность одновременного попадания линий во все $m-1$ интервалы приближенно будет равна

$$\varepsilon^{m-1} w(m) = \left(\frac{2\Delta}{L} N\right)^{m-1} w(m), \quad (18)$$

или, в силу (16),

$$\left(\frac{\delta_{\text{eff}} N}{L}\right)^{m-1} = \left(\frac{\Delta N}{L}\right)^{m-1} \cdot m. \quad (19)$$

Это есть вероятность осуществления заданной комбинации при закреплённой первой линии. Комбинация может осуществиться у любой линии в области $L - v$, а число линий в этой области равно $N' = \frac{L-v}{L} N$. Поэтому вероятное число повторений n_0 рассматриваемой комбинации будет

$$n_0 = \varepsilon^{m-1} w(m) N' = \varepsilon^{m-1} w(m) \frac{L-v}{L} N,$$

или

$$n_0 = N \left(\frac{\delta_{\text{eff}} N}{L}\right)^{m-1} \frac{L-v}{L}. \quad (20)$$

В обычном случае, когда $L \gg v$,

$$n_0 = N \left(\frac{\delta_{\text{eff}} N}{L}\right)^{m-1}, \quad (21)$$

или

$$n_0 = N \left(\frac{\Delta N}{L}\right)^{m-1} m = N^m \left(\frac{\Delta}{L}\right)^{m-1} m. \quad (22)$$

При $m=2$ получается прежняя формула (5).

Приведем пример. Пусть $L = 10000 \text{ см}^{-1}$, $N = 1000$, а точность измерения линий $\frac{\Delta}{2} = 0,1 \text{ см}^{-1}$.

Тогда получаем

$$\begin{aligned} \text{для } m=3 \quad n_0 &= N^3 \frac{\Delta^2}{L^2} \cdot 3 = 1,2 \\ \text{для } m=4 \quad n_0 &= N^4 \cdot \frac{\Delta^3}{L^3} \cdot 4 = 0,032. \end{aligned}$$

Мы видим, что даже при условиях, благоприятствующих случайным совпадениям, вероятное число повторений мало. Для $m_0=4$ в нашем случае вероятнее всего, что заданная комбинация не встретится ни разу. Можно подсчитать и вероятность данного числа повторений заданной комбинации. Однако, так как для сложных комбинаций n_0 обычно много меньше единицы, а вероятность встретить заданную комбинацию больше одного раза будет очень мала, то при рассмотрении вероятности осуществления определенной комбинации линий можно ограничиться подсчетом вероятности встретить данную комбинацию один раз. А эта вероятность приближенно равна просто n_0 .

Действительно, вероятное число повторений будет примерно совпадать со средним числом повторением \bar{n} . По определению

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^{\infty} n w_n = 0 \cdot w_0 + 1 \cdot w_1 + 2 \cdot w_2 + \dots \approx w_1, \quad (23)$$

где w_n вероятность повторения заданной комбинации линий n раз. Здесь мы пренебрегли вероятностями появления комбинации больше одного раза.

В приведенном частном случае, согласно доказанному, вероятность встретить один раз определенную комбинацию из четырех линий ($m=4$) равна 0,032.

До сих пор мы занимались вопросом о повторении заданной комбинации линий. Весьма важным является знание числа различных возможных комбинаций определенного типа, т. е. комбинаций, для которых разности $v_2 - v_1, v_3 - v_1, \dots, v_m - v_1$ лежат в определенных пределах. Пусть $v_2 - v_1$ может изменяться в пределах интервала L_2 , $v_3 - v_1$ в пределах интервала L_3 и т. д. Число „различных“ положений второй линии внутри интервала L_2 будет L_2/δ_{eff} , число „различных“ положений третьей линии внутри интервала L_3 будет L_3/δ_{eff} и т. д. Число различных расположений линий будет

$$p = \frac{L_2}{\delta_{\text{eff}}} \cdot \frac{L_3}{\delta_{\text{eff}}} \dots \frac{L_m}{\delta_{\text{eff}}} = \frac{L_2 L_3 \dots L_m}{\delta_{\text{eff}}^{m-1}}. \quad (24)$$

Возможность такого числа комбинаций необходимо учитывать при разрешении вопроса о том, является ли повторение некоторой комбинации случайным или нет, совершенно так же, как и в случае повторения постоянной разности (см. стр. 27).

Теперь мы подсчитаем, какое вероятное число сочетаний по m линий, при общем числе линий N в рассматриваемой области спектра, удовлетворяет тому условию, чтобы $v_2 - v_1, v_3 - v_1, \dots, v_m - v_1$ лежали в определенных пределах L_2, L_3, \dots, L_m . Так как вероятное число повторений определенного расположения линий есть n_0 и каждое повторение

дает новое сочетание из m линий, а число „различных“ расположений, удовлетворяющих нашему условию, есть p , то искомое число сочетаний будет

$$n_0 p = N \left(\frac{\delta_{\text{eff}} N}{L} \right)^{m-1} \frac{L_2 L_3 \dots L_m}{\delta_{\text{eff}}^{m-1}} = N^m \frac{L_2}{L} \cdot \frac{L_3}{L} \dots \frac{L_m}{L}. \quad (25)$$

Этот результат, разумеется, легко получается и непосредственно. Число линий, попадающих в интервал L_2 , будет $\frac{L_2}{L} N$, в интервал L_3 попадает $\frac{L_3}{L} N$ линий и т. д. Таким образом, около заданной линии ν_1 будет

$$\frac{L_2}{L} N \cdot \frac{L_3}{L} N \dots \frac{L_m}{L} N = \frac{L_2 \cdot L_3 \dots L_m}{L^{m-1}} \cdot N^{m-1} \quad (26)$$

сочетаний, удовлетворяющих нашему требованию. Для того чтобы получить (25), надо еще умножить на число способов, сколькими можно выбрать линию ν_1 , т. е. на N .

Пользуясь полученными результатами, можно легко находить вероятности осуществления различных комбинаций линий, удовлетворяющих определенным требованиям. Мы приведем конкретный пример, относящийся к спектру Се.¹ В этом спектре в интервале порядка 2000 см^{-1} , содержащем $N=40$ линий, образующих обособленную группу в спектре, встречается симметричная комбинация из пяти линий с разностями

$$\Delta\nu_{21} = \nu_2 - \nu_1 = 380,52 \text{ см}^{-1}$$

$$\Delta\nu_{32} = \nu_3 - \nu_2 = 347,00 \text{ см}^{-1}$$

$$\Delta\nu_{43} = \nu_4 - \nu_3 = 347,04 \text{ см}^{-1}$$

$$\Delta\nu_{54} = \nu_5 - \nu_4 = 380,56 \text{ см}^{-1}$$

Эту группу линий можно объяснить комбинацией двух одинаковых по расщеплению термов 3P , как показано на рис. 11. При точном соблюдении правила интервалов [$^3P_2 - ^3P_1 = 2(^3P_1 - ^3P_0)$] обе разности ($380,5 \text{ см}^{-1}$ и $347,0 \text{ см}^{-1}$) должны были бы быть равными.

Для выяснения реальности приведенного толкования определим вероятность встретить в спектре подобную симметричную комбинацию. Мы предположим, что первая разность $\Delta\nu_{21} = \nu_2 - \nu_1$ должна заключаться между 100 см^{-1} и 500 см^{-1} , вторая разность $\Delta\nu_{32} = \nu_3 - \nu_2$ может принимать значения от $0,8\Delta\nu_{21}$ до $1,2\Delta\nu_{21}$ (приближенное соблюдение правила интервалов), а что остальные две разности $\nu_5 - \nu_4$ и $\nu_4 - \nu_3$

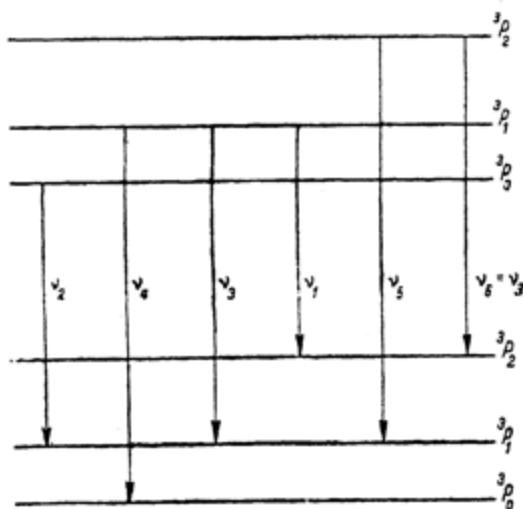


Рис. 11. Комбинация двух одинаковых 3P -термов.

¹ С. Фриш, Докл. Ак. Наук СССР 14, 287, 1937.

должны совпадать в пределах точности измерений с $\nu_2 - \nu_1$ и $\nu_3 - \nu_2$ соответственно.

Вероятное число комбинаций двух линий ν_2, ν_3 около заданной линии ν_1 , удовлетворяющих поставленным условиям, будет, согласно (26)

$$\begin{aligned} \int_{L_2} \frac{dL_2}{L} N \int \frac{dL_3}{L} N &= \int_{100}^{500} \frac{dL_2}{L} N \int_{0,8L_2}^{1,2L_2} \frac{dL_3}{L} N = \frac{N^2}{L^2} \int_{100}^{500} dL_2 \int_{0,8L_2}^{1,2L_2} dL_3 = \\ &= \frac{N^2}{L^2} \int_{100}^{500} 0,4L_2 dL_2 = \frac{40^2}{2000^2} 48000 \approx 20. \end{aligned}$$

Остальные две линии, при заданных положениях первых трех линий, должны попадать в промежутки, ширина которых определяется точностью измерений, и мы можем применить формулу (22) для случая $m=3$ (две незакрепленные линии). Соответствующая вероятность будет, если положить $\Delta = 0,1 \text{ см}^{-1}$,

$$n_0 = N \left(\frac{\Delta \cdot N}{L} \right)^{m-1} \cdot m = 40 \left(\frac{0,1 \cdot 40}{2000} \right)^2 \cdot 3 = 40 \cdot (2 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 3 = 4,8 \cdot 10^{-4}.$$

Умножая это на число различных возможных расположений первых трех линий, получим

$$4,8 \cdot 10^{-4} \cdot 20 \approx 10^{-2}.$$

Малое значение вероятности делает правдоподобным, что рассматриваемая комбинация не является случайной.

Мы видим, что вероятностные соображения имеют весьма большое значение при анализе сложных спектров. Несомненно, что можно пойти значительно дальше в применении таких вероятностных соображений.

В частности представляет интерес оценка вероятности отступлений распределения чисел повторяющихся разностей, встречающихся в данном спектре, от среднего распределения, даваемого формулой (9).

Весьма важным является вопрос об оценке вероятности осуществления данной „схемы“ переходов, построенной по экспериментальным данным.

Встает вообще вопрос о более широком использовании вероятностных соображений при анализе спектров редких земель, что требует дальнейшей разработки.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

СИСТЕМАТИКА СПЕКТРОВ АТОМОВ С НЕДОСТРОЕННЫМИ *f*-ОБОЛОЧКАМИ

§ 5. ТЕРМЫ КОНФИГУРАЦИЙ, СОСТОЯЩИХ ИЗ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ *f*-ЭЛЕКТРОНОВ. ПРОСТЕЙШИЕ КОНФИГУРАЦИИ

Для спектров редких земель фундаментальную роль играют уровни, получающиеся от конфигураций, содержащих электроны $4f$. Поэтому мы прежде всего займемся схемой уровней для недостроенных *f*-оболочек, т. е. для электронных конфигураций типа f^k , где k меняется от 1 до 13. При этом мы будем исходить из схемы связи Ресселя-Саундерса, так как, с одной стороны, для подсчета числа уровней безразлично, какой схемой связи пользоваться, а с другой стороны, экспериментальные данные показывают, что для редких земель расположение уровней во многих случаях, особенно для глубоких термов, довольно хорошо согласуется с этой схемой связи.

Как известно, для нахождения всех термов, возникающих из заданной конфигурации, нужно определить все возможные комбинации спиновых и орбитальных моментов с учетом принципа Паули.¹ Согласно схеме Ресселя-Саундерса орбитальные моменты количества движения l_i отдельных электронов складываются, образуя полный орбитальный момент $L = \sum l_i$, а спиновые моменты s_i отдельных электронов складываются, образуя полный спиновый момент $S = \sum s_i$. Затем L и S складываясь дают полный момент количества движения атома $J = L + S$. Таким образом, взаимодействие спиновых моментов с орбитальными учитывается лишь во вторую очередь. Это соответствует физически тому случаю, когда магнитные взаимодействия спиновых и орбитальных моментов малы по сравнению с электростатическими взаимодействиями.

Возможные состояния отдельного электрона описываются, как известно, помимо главного квантового числа n , квантовыми числами l , m_l , m_s , определяющими квантование орбитального момента количества движения l , его проекции на произвольно выбранную ось и про-

¹ H. Russell, Phys. Rev. 29, 782, 1927;

R. Gibbs, D. Wilber and H. White, Phys. Rev. 29, 790, 1927.

C. Shudemann, J. Frankl. Inst. 224, 501, 1937.

ский спинного момента количества движения. При этом m_{l_i} принимает $2l_i + 1$ значений

$$l_i, l_i - 1, \dots, -l_i + 1, -l_i,$$

а m_{s_i} два значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$.

Квантование полного орбитального момента L и его проекции определяется квантовыми числами L и $M_L = \sum_i m_{l_i}$, а квантование полного спинного момента S и его проекции — квантовыми числами S и $M_S = \sum_i m_{s_i}$.

При заданном L

$$M_L = L, L - 1, \dots, -L + 1, -L \quad (2L + 1 \text{ значений}), \quad (27)$$

а при заданном S

$$M_S = S, S - 1, \dots, -S + 1, -S \quad (2S + 1 \text{ значений}). \quad (28)$$

Наконец, квантование полного момента количества движения $J = L + S$ и его проекции определяется квантовыми числами J и $M_J = M_L + M_S$, причем

$$M_J = J, J - 1, \dots, -J + 1, -J \quad (2J + 1 \text{ значений}). \quad (29)$$

Описание состояния свободного атома при помощи результирующих квантовых чисел J и M_J является совершенно точным,¹ в то время как описание при помощи остальных квантовых чисел является лишь приближенным и не всегда возможным. Энергия атома в отсутствии внешнего поля зависит только от J , но не от M_J и, соответственно, состояние с заданным J является вырожденным, причем кратность вырождения равна $2J + 1$.

Мы определим возможные термы, получающиеся для конфигурации из k эквивалентных электронов, причем будем характеризовать эти термы значениями квантовых чисел L и S . При отсутствии взаимодействия спинных и орбитальных моментов энергия будет зависеть лишь от L и от S , но не от J . Наличие этого взаимодействия приводит к расщеплению терма на отдельные уровни с различными J . Если это рас-

ТАБЛИЦА 7

Обозначения термов с различными L

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
S	P	D	F	G	H	I	K	L	M	N	O	Q	R	T	U	V

¹ Если не принимать во внимание ядерного момента, при учете которого нужно описывать атом при помощи полного момента $I = J + F$, где F — ядерный момент.

щепление мало, то имеет смысл рассматривать терм как целое, что и делается для схемы связи Ресселя-Саундерса.

Термы с различными значениями „азимутального“ квантового числа L принято обозначать при помощи прописных букв согласно табл. 7.

В спектрах редких земель могут встречаться термы с очень большими L , поэтому здесь приведены обозначения вплоть до $L=16$.

Полное спиновое квантовое число S определяет, как известно, мультиплетность терма с заданным L , т. е. максимальное число уровней с различными значениями J . При $L \geq S$ терм расщепляется на уровни со значениями J , равными

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, L - S + 1, L - S \quad (2S + 1 \text{ значений}), \quad (30)$$

при $L \leq S$

$$J = S + L, S + L - 1, \dots, S - L + 1, S - L \quad (2L + 1 \text{ значений}). \quad (31)$$

Таким образом, при заданном $S \leq L$ максимальное число уровней в терме равно $2S + 1$. В табл. 8 приведены мультиплетности термов для различных значений S .

ТАБЛИЦА 8

Мультиплетности термов
с различными S^1

Значение S	Мультиплетность	Название термов
0	1	сингулеты (одиночки)
$1/2$	2	дублеты
1	3	триплеты
$3/2$	4	квартеты
2	5	квинтеты
$5/2$	6	секстеты
3	7	септеты
$7/2$	8	октеты
4	9	нонеты
$9/2$	10	дектеты

Максимальная мультиплетность, с которой приходится иметь дело для спектров редких земель, равна десяти.

Определение возможных значений L и S , т. е. получающихся термов, производится в случае эквивалентных электронов следующим образом. Для каждой возможной совокупности значений

$$m_{l_1}, m_{s_1}; m_{l_2}, m_{s_2}; \dots; m_{l_k}, m_{s_k},$$

¹ Мультиплетность, как известно, указывается индексом у L слева сверху, а значение J — индексом справа снизу. Так 3F_4 есть триплетный уровень с $L=3$ и $J=4$.

характеризующей определенное невырожденное состояние, образуются соответствующие значения квантовых чисел

$$M_L = \sum_i m_{l_i} \quad \text{и} \quad M_S = \sum_i m_{s_i}.$$

Каждый набор значений $M_L = \sum_i m_{l_i}$, для которого $M_L = L, L-1, \dots, -L$ при $M_S = S, S-1, \dots, -S$, соответствует терму с заданным L и S . Например, если получились следующие наборы значений:

$$\begin{aligned} M_L = 1, \quad M_S = \frac{1}{2}; \quad M_L = 0, \quad M_S = \frac{1}{2}; \quad M_L = -1, \quad M_S = \frac{1}{2}; \\ M_L = 1, \quad M_S = -\frac{1}{2}; \quad M_L = 0, \quad M_S = -\frac{1}{2}; \quad M_L = -1, \quad M_S = -\frac{1}{2}, \end{aligned}$$

то мы имеем дублетный терм ($S = \frac{1}{2}$) с $L = 1$, т. е. терм 2P .

Перебрав все наборы значений M_L, M_S , мы получим все термы для заданной конфигурации. В силу принципа Паули для конфигурации из эквивалентных электронов (все n_i и l_i одинаковы) не может быть двух электронов с одинаковыми m_{l_i}, m_{s_i} (все квантовые числа не могут быть одинаковы), а два состояния, отличающиеся лишь перестановкой квантовых чисел, считаются за одно (неразличимость электронов). Например, в случае двух эквивалентных электронов состояние

$$m_{l_1} = 1, \quad m_{s_1} = \frac{1}{2}; \quad m_{l_2} = 1, \quad m_{s_2} = \frac{1}{2}$$

является запрещенным, а состояния

$$m_{l_1} = 1, \quad m_{s_1} = \frac{1}{2}; \quad m_{l_2} = 1, \quad m_{s_2} = -\frac{1}{2}$$

и

$$m_{l_1} = 1, \quad m_{s_1} = -\frac{1}{2}; \quad m_{l_2} = 1, \quad m_{s_2} = \frac{1}{2}$$

не считаются различными.

Рассмотрим теперь результаты, получающиеся для простейших конфигураций, состоящих из эквивалентных f -электронов. При этом нужно учитывать, что для каждого электрона возможны значения $m_{l_i} = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$ и значения $m_{s_i} = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$. Комбинируя значения m_{l_i} и m_{s_i} мы получаем четырнадцать возможных состояний f -электрона, приведенные в табл. 9.

Первые семь состояний соответствуют положительной проекции спина, остальные семь — отрицательной. Рассмотрим теперь последовательно конфигурации типа f^k .

$k=1$. В случае, когда имеется лишь один f -электрон, $L=l=3$, $S=s=1/2$, т. е. мультиплетность равна двум. Набор из четырнадцати возможных состояний соответствует дублетному терму 2F , состоящему из двух уровней ${}^2F_{5/2}$ и ${}^2F_{7/2}$, для которых J равно $5/2$ и соответственно $7/2$.

ТАБЛИЦА 9
Возможные состояния f -электрона

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
m_l	3	2	1	0	-1	-2	-3	3	2	1	0	-1	-2	-3
m_s	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	-1/2	-1/2	-1/2	-1/2	-1/2	-1/2	-1/2

$k=2$. Имеется два эквивалентных f -электрона. В этом случае $M_L = m_{l_1} + m_{l_2}$ и $M_S = m_{s_1} + m_{s_2}$. Возможные значения M_L удобно выписать в виде таблицы (табл. 10).

ТАБЛИЦА 10
Возможные значения M_L для двух эквивалентных f -электронов

$m_{l_1} \backslash m_{l_2}$	3	2	1	0	-1	-2	-3
3	(6)	5	4	3	2	1	0
2	5	(4)	3	2	1	0	-1
1	4	3	(2)	1	0	-1	-2
0	3	2	1	(0)	-1	-2	-3
-1	2	1	0	-1	(-2)	-3	-4
-2	1	0	-1	-2	-3	(-4)	-5
-3	0	-1	-2	-3	-4	-5	(-6)

Для случая неэквивалентных электронов мы получили бы при любых m_{s_1} , m_{s_2} наборы значений M_L от 6 до -6, от 5 до -5, от 4 до -4 и т. д., выделенные в таблице сплошными линиями. Таким образом, возможные значения азимутального квантового числа были бы $L = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$, результат, получающийся путём простого геометрического сложения векторов l_1 и l_2 . Однако, для эквивалентных электронов дело обстоит несколько сложнее. Необходимо рассмотреть отдельно случаи $m_{s_1} \neq m_{s_2}$ и $m_{s_1} = m_{s_2}$. Если

$$m_{s_1} = \frac{1}{2}, \quad m_{s_2} = -\frac{1}{2}$$

$$(M_S = m_{s_1} + m_{s_2} = 0),$$

т. е. спины смотрят в разные стороны, то допустимы все пары значений m_{l_1} и m_{l_2} , в том числе и такие, для которых $m_{l_1} = m_{l_2}$. Мы получаем все наборы значений M_L , содержащиеся в табл. 10. При $m_{s_1} = -\frac{1}{2}$, $m_{s_2} = \frac{1}{2}$ (при этом опять $M_S = 0$) мы не получаем новых состояний в силу неразличимости электронов. Мы видим, что при противоположно направленных спинах, т. е. для $M_S = 0$ получаются следующие наборы значений M_L :

от 6 до —6, от 5 до —5, от 4 до —4, от 3 до —3,
от 2 до —2, от 1 до —1, 0.

Рассмотрим теперь случай параллельно направленных спинов. Пусть $m_{s_1} = \frac{1}{2}$ и $m_{s_2} = \frac{1}{2}$ ($M_S = m_{s_1} + m_{s_2} = 1$). В силу принципа Паули m_{l_1} и m_{l_2} должны теперь быть разными и поэтому в табл. 10 исключаются значения M_L , стоящие по диагонали и взятые нами в скобки. Кроме того, значения, симметричные относительно диагонали, разнятся лишь перестановкой значений m_{l_1} и m_{l_2} и будут соответствовать тем же самым состояниям. Поэтому нужно учитывать лишь значения M_L , стоящие по одну сторону диагонали, и мы получаем наборы от 5 до —5, от 3 до —3 и от 1 до —1, выделенные пунктиром. Такие же наборы получаются и при $m_{s_1} = -\frac{1}{2}$, $m_{s_2} = -\frac{1}{2}$ ($M_S = -1$).

Окончательный результат мы представим в виде следующей таблицы (табл. 11).

ТАБЛИЦА 11

Значения M_L и возможные термы для двух эквивалентных f -электронов

m_{s_1}	m_{s_2}	M_S	M_L						
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1		от 5 до —5		от 3 до —3		от 1 до —1	
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	от 6 до —6	от 5 до —5	от 4 до —4	от 3 до —3	от 2 до —2	от 1 до —1	0
$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$			от 5 до —5		от 3 до —3		от 1 до —1	
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	—1		от 5 до —5		от 3 до —3		от 1 до —1	
L			6	5	4	3	2	1	0
S			0	1	0	1	0	1	0
Символ терма			1I	3H	1G	3F	1D	3P	1S

В табл. 11 приведены значения L и S для получающихся термов и соответствующие спектроскопические обозначения. Так, например, набор значений от 3 до —3, при $M_S = 1, 0, -1$, соответствует терму 3F , для которого $L = 3$ и $S = 1$.

Мы можем переписать нашу таблицу в более компактном виде, обозначая набор значений $M_L = L, L-1, \dots, -L$ через (L) и объединяя строки с $M_S = 1$ и $M_S = -1$. Мы получаем табл. 12.

ТАБЛИЦА 12

Определение термов для двух эквивалентных f -электронов

$M_S = \pm 1$ $M_S = 0$	(1)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
	1S	3P	1D	3F	1G	3H	1I

Таким образом, мы получаем для конфигурации $4f^2$ термы

$$^1SPDI \text{ и } ^3PFH.$$

Число термов равно 7, а общее число уровней равно 13, поскольку все триплетные термы тройные.

$k=3$. В этом случае определение термов несколько сложнее, чем в случае двух электронов.

Прежде всего мы заметим, что если дана совокупность состояний (L_1) , т. е. набор значений

$$M_{L_1} = L_1, L_1 - 1, \dots, -L_1,$$

и совокупность состояний (L_2) , т. е. набор значений

$$M_{L_2} = L_2, L_2 - 1, \dots, -L_2,$$

то их комбинация дает, если нет дополнительных ограничений, следующие наборы значений $M_L = M_{L_1} + M_{L_2}$:

$$(L_1 + L_2), (L_1 + L_2 - 1), \dots, (L_1 - L_2 + 1), (L_1 - L_2) \text{ при } L_1 \geq L_2.$$

Это соответствует векторному сложению векторов L_1 и L_2 в результирующий вектор L . Частный случай такого векторного сложения дает табл. 10, причем $(L_1) = (l_1) = (3)$ и $(L_2) = (l_2) = (3)$.

В результате комбинации наборов (3) и (3) получаются наборы значений $M_L = M_{L_1} + M_{L_2} = m_{l_1} + m_{l_2}$ (6), (5), (4), (3), (2), (1), (0), что мы запишем в виде

$$(3) \times (3) = (6), (5), (4), (3), (2), (1), (0)$$

или, еще короче:

$$(3) \times (3) = (6, 5, 4, 3, 2, 1, 0). \quad (32)$$

Здесь знак умножения указывает на сочетание наборов (3) и (3) по описанному способу, а числа в скобках дают соответствующие наборы значений L . Индексами у этих чисел (справа снизу) мы будем отмечать число раз, которое повторяется данный набор, т. е. его кратность. В данном случае каждый набор от (6) до (0) встречается по одному

разу. Для общего случая комбинирования двух наборов в сокращенной записи мы будем иметь

$$(L_1) \times (L_2) = [(L_1 + L_2)_1 (L_1 + L_2 - 1)_1 \dots (L_1 - L_2)_1] \quad (33)$$

Соответствующая полная таблица, аналогичная табл. 10, легко может быть составлена. Мы приводим эту таблицу, причем выделяем в ней сплошными линиями получающиеся наборы значений $M_L = M_{L_1} + M_{L_2}$ (табл. 13).

Теперь мы можем перейти к определению возможных термов.

Для трех электронов $M_S = \sum m_{s_i}$ может принимать значения $\pm \frac{1}{2}$ и $\pm \frac{3}{2}$. Определим допустимые значения M_L при $M_S = \pm \frac{1}{2}$. При этом, очевидно, два электрона имеют параллельные спины, а спин третьего электрона имеет противоположное направление по сравнению с направлением спинов первых двух электронов. Для двух f -электронов с параллельными спинами получаются согласно табл. 12 (верхняя строка) наборы значений $M_L = m_{l_1} + m_{l_2}$ (1), (3) и (5), или, в сокращенной записи: $(1, 3, 5)_1$. Для третьего электрона имеем, очевидно, просто набор значений $M_L = m_{l_3}$ от $+3$ до -3 , т. е. (3). Все комбинации $M_{L'}$ и $M_{L''}$ возможны, так как спиновые состояния разные ($M_{S'} = m_{s_1} + m_{s_2} = \pm 1$, $M_{S''} = m_{s_3} = \mp \frac{1}{2}$). Мы получаем

$$\begin{aligned} (1) \times (3) &= (4, 3, 2)_1 \\ (3) \times (3) &= (6, 5, 4, 3, 2, 1, 0)_1 \\ (5) \times (3) &= (8, 7, 6, 5, 4, 3, 2)_1, \end{aligned}$$

т. е. наборы (8), (7), (1) и (0) встречаются по одному разу, наборы (6) и (5) — по два раза, наборы (4), (3) и (2) — по три раза. В сокращенной записи, объединяя все три строки, имеем

$$(5, 3, 1)_1 \pm 1 \times (3)_{\mp \frac{1}{2}} = (8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0)_1 \pm \frac{1}{2}. \quad (34)$$

Здесь также указаны значения M_S для соответствующих наборов значений M_L , при помощи индексов при скобках. Для наборов $(5, 3, 1)_1$ $M_S = \pm 1$, для набора (3) $M_{S''} = \mp \frac{1}{2}$, в результате получаются наборы с $M_S = M_{S'} + M_{S''} = \pm \frac{1}{2}$. В написанной формуле знаки нужно брать либо верхние, либо нижние.

Рассмотрим теперь, что получается при $M_S = \pm 3$. При этом спины всех электронов параллельны ($m_{s_1} = m_{s_2} = m_{s_3} = \pm \frac{1}{2}$), поэтому все m_{l_i} должны быть различны. В силу неразличимости электронов можно положить $m_{l_1} > m_{l_2} > m_{l_3}$ (перестановка квантовых чисел m_{l_i} при одинаковых m_{s_i} не дает новых состояний). Найдем все возможные значения $M_L = m_{l_1} + m_{l_2} + m_{l_3}$, совместимые с этим неравенством. Для этого нужно заставить пробегать m_{l_1} значения от 3 до -1 , m_{l_2} — значения

ТАБЛИЦА 13

Возможные значения $M_L = M_{L_1} + M_{L_2}$

$M_{L_1} \backslash M_{L_2}$	L_1	$L_1 - 1$	$\dots \dots \dots L_1 + 2L_2$	$-L_1 + 2L_2 - 1$	$\dots \dots \dots -L_1 + 1$	$-L_1$
L_2	$L_1 + L_2$	$L_1 + L_2 - 1$	$\dots \dots \dots -L_1 + 3L_2$	$-L_1 + 3L_2 - 1$	$\dots \dots \dots -L_1 + L_2 + 1$	$-L_1 + L_2$
$L_2 - 1$	$L_1 + L_2 - 1$	$L_1 + L_2 - 2$	$\dots \dots \dots -L_1 + 3L_2 - 1$	$-L_1 + L_2 - 2$	$\dots \dots \dots -L_1 + L_2$	$-L_1 + L_2 - 1$
\vdots						
$-L_2 + 1$	$L_1 - L_2 + 1$	$L_1 - L_2$	$\dots \dots \dots -L_1 + L_2 + 1$	$-L_1 + L_2$	$\dots \dots \dots -L_1 - L_2 + 2$	$-L_1 - L_2 + 1$
$-L_2$	$L_1 - L_2$	$L_1 - L_2 - 1$	$\dots \dots \dots -L_1 + L_2$	$-L_1 + L_2 - 1$	$\dots \dots \dots -L_1 - L_2 + 1$	$-L_1 - L_2$

от $m_{l_1} = -1$ до -2 , m_{l_3} — значения от $m_{l_2} = -1$ до -3 . Получаемые подобным способом значения M_L приведены в табл. 14, причем помимо значений m_{l_1} , m_{l_2} , m_{l_3} указаны также значения $m_{l_1} + m_{l_2}$. Из таблицы мы получаем значения M_L следующей кратности:

$$M_L = \begin{array}{c|c|c|c|c|c|c|c} 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \hline \text{кратность} & 5 & 4 & 4 & 3 & 2 & 1 & 1 \end{array}$$

Отсюда видно, что возможные наборы значений при $M_S = \pm \frac{3}{2}$ будут (6), (4), (3), (2) и (0), что можно также записать в виде

$$(6, 4, 3, 2, 0)_{\pm \frac{3}{2}} \quad (35)$$

Теперь мы можем составить для рассматриваемого случая трех электронов таблицу получающихся термов, аналогичную табл. 12 на

ТАБЛИЦА 14

Значения M_L для трех эквивалентных f -электронов

m_{l_2}	2	1	0	-1	-2
m_{l_3}	1 0 -1 -2 -3	0 -1 -2 -3	-1 -2 -3	-2 -3	-3
$m_{l_2} + m_{l_3}$	3 2 1 0 -1	1 0 -1 -2	-1 -2 -3	-3 -4	-5
$m_{l_1} \left\{ \begin{array}{l} 3 \\ 2 \\ 1 \\ 0 \\ -1 \end{array} \right.$	6 5 4 3 2 4 3 2 1	2 1 0 0 -1 -2 -3 -4 -5 -6	2 1 0 0 -1 -2 -3 -4 -5 -6	1 0 -1 -2 -3 -4 -5 -6	0 -1 -2 -3 -4 -5 -6

стр. 41 для случая двух электронов. При этом нужно учесть, что некоторые наборы значений M_L повторяются по несколько раз и в результате получается по несколько термов одного типа. Поэтому мы в таблице укажем просто число раз, которое встречается данный набор, и число термов каждого рода. Пользуясь (34) и (35), получаем следующую таблицу (табл. 15).

Число квартетов равно числу повторений заданного набора (L) в строке $M_S = \pm \frac{3}{2}$, а число дублетов — числу повторений заданного набора (L) в строке $M_S = \pm \frac{1}{2}$ за вычетом числа квартетов. Например, для набора (2) мы имеем один квартет (состоящий из наборов $(2)_{\frac{3}{2}}$, $(2)_{\frac{1}{2}}$, $(2)_{-\frac{1}{2}}$) и два дублета (состоящие каждый из оставшихся для $L=2$ наборов, т. е. из $(2)_{\frac{1}{2}}$ и $(2)_{-\frac{1}{2}}$).

ТАБЛИЦА 15

Определение термов для трех эквивалентных f -электронов

$(L) =$	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
$M_S = \pm \frac{3}{2}$	1	—	1	1	1	—	1	—	—
$M_S = \pm \frac{1}{2}$	1	1	3	3	3	2	2	1	1
Квартеты	1	—	1	1	1	—	1	—	—
Дублеты	—	1	2	2	2	2	1	1	1

Окончательно мы получим, согласно табл. 15, следующие возможные термы для конфигурации f^3

$${}^3P_{222}DFGHKL \quad {}^4SDFGI.$$

Здесь индекс под символом терма указывает число термов данного рода.

§ 6. ТЕРМЫ КОНФИГУРАЦИЙ, СОСТОЯЩИХ БОЛЕЕ ЧЕМ ИЗ ТРЕХ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ f -ЭЛЕКТРОНОВ

Зная термы для конфигураций, состоящих из двух и из трех эквивалентных электронов, нетрудно уже определить возможные термы для всех конфигураций, состоящих из большего числа эквивалентных f -электронов. Так же как и раньше, составляются таблицы возможных наборов значений M_L для различных M_S и определяется число термов каждой мультиплетности с различными значениями L . Особенно большую пользу приносит при этом следующее обстоятельство. Для конфигурации из семи электронов при максимальном значении $M_S = \sum_{i=1}^7 m_{s_i} = \frac{7}{2}$, получающемся, когда спины всех электронов параллельны, все m_{l_i} должны быть, очевидно, разными, т. е. будут равняться 3, 2, 1, 0, —1, —2, —3, и поэтому $M_L = \sum_{i=1}^7 m_{l_i} = 0$. Для случая шести электронов при параллельных спинах, т. е. при $M_S = \pm 3$, будет нехватать лишь одного из семи возможных значений m_{l_i} , и поэтому $M_L = \sum_{i=1}^6 m_{l_i}$ будет принимать значения 3, 2, 1, 0, —1, —2, —3, т. е. получаем один набор $(3)_{\pm 3}$, так же как и для одного электрона. Для случая пяти электронов с параллельными спинами, т. е. при $M_S = \pm \frac{5}{2}$ в сумме $M_L = \sum_{i=1}^5 m_{l_i}$

будет нехватать уже двух различных значений m_l , и получится тот же результат, что и для случая двух электронов при $M_S = \pm 1$, т. е. получатся наборы $(1, 3, 5)_1$. Наконец, для четырех электронов при $M_S = \pm 2$ получится то же, что и для трех электронов при $M_S = \pm \frac{3}{2}$, т. е. наборы $(0, 2, 3, 4, 6)_1$. Таким образом, для конфигураций f^k и f^{7-k} для максимальных значений M_S ,

$$M_S = \pm \frac{1}{2}k \text{ и } M_S = \pm \frac{1}{2}(7-k)$$

получается полная дополнительность. Полученные результаты мы можем записать в виде таблицы (табл. 16).

ТАБЛИЦА 16

Наборы значений M_L при параллельных спинах

Конфигурация	M_S	Возможные наборы значений M_L
f	$\pm \frac{1}{2}$	$(3)_1 \pm \frac{1}{2}$
f^2	± 1	$(5, 3, 1)_1 \pm 1$
f^3	$\pm \frac{3}{2}$	$(6, 4, 3, 2, 0)_1 \pm \frac{3}{2}$
f^4	± 2	$(6, 4, 3, 2, 0)_1 \pm 2$
f^5	$\pm \frac{5}{2}$	$(5, 3, 1)_1 \pm \frac{5}{2}$
f^6	± 3	$(3)_1 \pm 3$
f^7	$\pm \frac{7}{2}$	$(0)_1 \pm \frac{7}{2}$

Для получения наборов с другими значениями M_S достаточно скомбинировать набор с положительным M_S' и набор с отрицательным M_S'' , при условии, что сумма $M_S' + M_S'' = M_S$. Принцип Паули уже учтен при составлении табл. 16, поэтому наборы нужно комбинировать согласно правилу векторного сложения (33).

Теперь мы можем приступить к последовательному рассмотрению конфигураций, состоящих более чем из трех эквивалентных электронов.

$k=4$. Для $M_S = \pm 2$ получается, согласно табл. 16, наборы $(6, 4, 3, 2, 0)_1 \pm 2$. Значение $M_S = \pm 1$ получается, когда три электрона имеют спины, направленные в одну сторону, и дают наборы

$$(6, 4, 3, 2, 0)_1 \pm \frac{3}{2},$$

а четвертый электрон имеет противоположно направленный спин, давая $(3)_{\pm \frac{1}{2}}$. Комбинируя, получаем по правилу векторного сложения

$$(6, 4, 3, 2, 0)_1 \times (3) = (6) \times (3) + (4) \times (3) + (3) \times (3) + (2) \times (3) + (0) \times (3) = (9, 8, 7, 6, 5, 4, 3)_1 + (7, 6, 5, 4, 3, 2, 1)_1 + (6, 5, 4, 3, 2, 1, 0)_1 + (5, 4, 3, 2, 1)_1 + (3),$$

или, окончательно

$$(6_1 4_1 3_1 2_1 0_1)_{\pm \frac{3}{2}} \times (3_1)_{\mp \frac{1}{2}} = (9_1 8_1 7_1 6_1 5_1 4_1 3_1 2_1 1_1 0_1)_{\pm 1}. \quad (36)$$

Наконец, $M_S = 0$ получается, когда два электрона имеют спины, направленные в одну сторону, давая $(5_1 3_1 1_1)_{\pm 1}$, и два электрона имеют спины, направленные в противоположную сторону, давая также $(5_1 3_1 1_1)_{\mp 1}$. Путем векторного сложения получаем

$$(5_1 3_1 1_1)_{\pm 1} \times (5_1 3_1 1_1)_{\mp 1} = (10_1 9_1 8_1 7_1 6_1 5_1 4_1 3_1 2_1 1_1 0_1)_0. \quad (37)$$

В результате мы можем составить для четырех эквивалентных f -электронов таблицу, аналогичную таблице 15 для трех электронов (табл. 17).

Количество термов максимальной мультиплетности определяется числами, стоящими в первой строке (максимальное M_S), количество термов следующей мультиплетности — разностью чисел второй и первой строки и т. д.

ТАБЛИЦА 17

Определение термов для четырех эквивалентных f -электронов

$(L) =$	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
$M_S = \pm 2$	1	—	1	1	1	—	1	—	—	—	—
$M_S = \pm 1$	1	3	3	5	4	4	3	2	1	1	—
$M_S = 0$	3	3	7	6	8	6	6	3	3	1	1
Квинтеты	1	—	1	1	1	—	1	—	—	—	—
Триплеты	—	3	2	4	3	4	2	2	1	1	—
Синглеты	2	—	4	1	4	2	3	1	2	—	1

Согласно табл. 17 мы получаем следующие термы:

$${}^1SDFGHIKLN \quad {}^3PDFGHIKLM \quad {}^5SDFGI$$

2 4 4 2 3 2 3 2 4 3 4 2 2 3 2 4 3 4 2 2

$k = 5, 6, 7$. Для случаев пяти, шести и семи эквивалентных электронов термы получаются аналогичным образом. Соответствующие результаты приведены в табл. 18—20. В начале каждой таблицы показано, каким образом получается набор значений M_L для различных M_S .

Таким образом, мы определили термы для всех конфигураций, состоящих не более чем из семи эквивалентных f -электронов. Для конфигураций $f^{k'}$, где $k' > 7$, получаются те же термы, что и для дополнительной конфигурации.

Действительно, при определении получающихся термов нужно учитывать, что для каждого электрона возможны четырнадцать различных пар значений m_l, m_s (см. табл. 9, стр. 39), соответствующие четырнадцати независимым состояниям f -электрона. При этом для каждой пары значений m_l, m_s можно найти соответствующую пару значений $-m_l, -m_s$. Два электрона, для одного из которых квантовые числа имеют значения m_l, m_s , а для другого значения $-m_l, -m_s$, компенси-

ТАБЛИЦА 18

Определение термов для пяти эквивалентных f -электронов

$$M_S = \pm \frac{5}{2} \quad (5, 3, 1, 1) \pm \frac{5}{2}$$

$$M_S = \pm \frac{3}{2} \left\{ \begin{array}{l} (6, 4, 3, 2, 0) \pm \frac{1}{2} \times (3) \mp \frac{1}{2} = (9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0) \pm \frac{3}{2} \\ (6, 4, 3, 2, 0) \pm \frac{3}{2} \times (5, 3, 1, 1) \mp 1 = (11, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0) \pm \frac{1}{2} \end{array} \right.$$

(L) =	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
$M_S = \pm \frac{5}{2}$	—	1	—	1	—	1	—	—	—	—	—	—
$M_S = \pm \frac{3}{2}$	1	3	3	5	4	4	3	2	1	1	—	—
$M_S = \pm \frac{1}{2}$	1	7	8	12	10	11	8	7	4	3	1	1
Секстеты	—	1	—	1	—	1	—	—	—	—	—	—
Квартеты	1	2	3	4	4	3	3	2	1	1	—	—
Дублеты	—	4	5	7	6	7	5	5	3	2	1	1

ТАБЛИЦА 19

Определение термов для шести эквивалентных f -электронов

$$M_S = \pm 3 \quad (3, 1) \pm \frac{3}{2}$$

$$M_S = \pm 2 \left\{ \begin{array}{l} (5, 3, 1, 1) \pm \frac{5}{2} \times (3, 1) \mp \frac{1}{2} = (8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0) \pm 2 \\ (6, 4, 3, 2, 0) \pm \frac{1}{2} \times (5, 3, 1, 1) \mp 1 = (11, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0) \pm 1 \end{array} \right.$$

$$M_S = \pm 1 \left\{ \begin{array}{l} (6, 4, 3, 2, 0) \pm \frac{3}{2} \times (6, 4, 3, 2, 0) \mp \frac{3}{2} = (12, 11, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0) \pm 1 \end{array} \right.$$

(L) =	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
$M_S = \pm 3$	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$M_S = \pm 2$	1	1	3	3	3	2	2	1	1	—	—	—	—
$M_S = \pm 1$	1	7	8	12	10	11	8	7	4	3	1	1	—
$M_S = 0$	5	8	14	16	18	15	15	10	8	5	3	1	1
Септеты	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Квинтеты	1	1	3	2	3	2	2	1	1	—	—	—	—
Триплеты	—	6	5	9	7	9	6	6	3	3	1	1	—
Синглеты	4	1	6	4	8	4	7	3	4	2	2	—	1

ТАБЛИЦА 20

Определение термов для семи эквивалентных f -электронов

$$\begin{aligned}
 M_S &= \mp \frac{7}{2} & (0_1) \pm \frac{7}{2} \\
 M_S &= \pm \frac{5}{2} & (3_1) \pm_3 \times (3_1) \mp \frac{1}{2} = (6_1 5_1 4_1 3_1 2_1 1_1 0_1) \pm \frac{5}{2} \\
 M_S &= \pm \frac{3}{2} & (5_1 3_1 1_1) \pm \frac{5}{2} \times (5_1 3_1 1_1) \mp 1 = (10_1 9_1 8_1 7_1 6_1 5_1 4_1 3_1 2_1 1_1 0_1) \pm \frac{3}{2} \\
 M_S &= \pm \frac{1}{2} & (6_1 4_1 3_1 2_1 0_1) \pm_2 \times (6_1 4_1 3_1 2_1 0_1) \mp \frac{3}{2} = (12_1 11_1 10_1 9_1 8_1 7_1 6_1 5_1 4_1 3_1 2_1 1_1 0_1) \pm \frac{1}{2}
 \end{aligned}$$

$(L) =$	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
$M_S = \pm \frac{7}{2}$	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$M_S = \pm \frac{5}{2}$	1	1	1	1	1	1	1	—	—	—	—	—	—
$M_S = \pm \frac{3}{2}$	3	3	7	6	8	6	6	3	3	1	1	—	—
$M_S = \pm \frac{1}{2}$	5	8	14	16	18	15	15	10	8	5	3	1	1
Октеты	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Секстеты	—	1	1	1	1	1	1	—	—	—	—	—	—
Квартеты	2	2	6	5	7	5	5	3	3	1	1	—	—
Дублеты	2	5	7	10	10	9	9	7	5	4	2	1	1

руг друг друга, давая результирующие проекции спинного и орбитального момента, равные нулю.

Для конфигурации $f^{k'} (k' > 7)$ для любого состояния будет иметься, в силу принципа Паули, по крайней мере $k' - 7$ пар электронов, которые будут компенсировать друг друга.¹ Поэтому при определении возможных термов достаточно учитывать не все электроны, а лишь $k' - 2 (k' - 7) = 14 - k'$ электронов, благодаря чему для конфигурации $f^{k'}$ получатся в точности те же термы, что и для дополнительной конфигурации $f^{14-k'} = f^k$, где $k = 14 - k'$.

Таким образом, одинаковые совокупности термов получаются для следующих пар конфигураций

$$\begin{array}{cccccc}
 f^1 & f^2 & f^3 & f^4 & f^5 & f^6 \\
 f^{13} & f^{12} & f^{11} & f^{10} & f^9 & f^8
 \end{array}$$

Отличие между термами конфигураций f^k и $f^{14-k} (k > 7)$ будет состоять в том, что для конфигурации f^k при расщеплении термов получаются нормальные мультиплеты, а для конфигурации f^{14-k} — обращенные. К этому вопросу мы еще вернемся в § 11.

¹ Например, для конфигурации f^9 , если взять для отдельных электронов первые девять состояний, приведенные в табл. 9 (стр. 39), электроны в состояниях I и VIII компенсируют друг друга, то же имеет место для электронов в состояниях II и IX, в результате нужно учитывать только пять электронов в состояниях III, IV, V, VI и VII.

ТАБЛИЦА 21

Возможные термины для конфигураций, состоящих из эквивалентных f -электронов

Конфигурация	Т е р м ы	Число термов	
		общее	высшей мультиплетности
f^1 и f^{13}	2F	1	1
f^2 и f^{12}	1SDGI 3PFH	7	3
f^3 и f^{11}	2PDFGHIKL 4SDFGI 2 2 2 2	17	5
f^4 и f^{10}	1SDFGHIKL 3PDFGHIKL 5SDFGI 2 4 4 2 3 2 3 2 4 3 4 2 2	47	5
f^5 и f^9	2PDFGHIKL 1SPDFGHIKL 3PFH 4 5 7 6 7 5 5 3 2 2 3 4 4 3 3 2	73	3
f^6 и f^8	1SPDFGHIKL 3PDFGHIKL 1SPDFGHIKL 3F 4 6 4 8 4 7 3 4 2 2 6 5 9 7 9 6 6 3 3 3 2 3 2 2	119	1
f^7	2SPDFGHIKL 1MNOQ 4SPDFGHIKL 1MN 3PDFGHI 8S 2 5 7 10 9 9 7 5 4 2 2 2 6 5 7 5 5 3 3	119	1

Теперь мы можем составить полную таблицу термов для конфигураций, состоящих из эквивалентных f -электронов (табл. 21).

В этой таблице, помимо самих термов, также даны для каждой конфигурации общее число получающихся мультиплетных термов и число термов наивысшей мультиплетности.

Как мы уже указывали (см. стр. 36), если бы не было взаимодействия спиновых моментов с орбитальными, то каждому терму с определенными L и S соответствовал бы один уровень. Однако, в силу наличия этого взаимодействия, каждый мультиплетный терм расщепляется на $2S + 1$ (при $L \geq S$) или на $2L + 1$ (при $L \leq S$) уровней, для которых внутренние квантовые числа J определяются согласно (30) и (31). Мы можем легко подсчитать число уровней с различным J , пользуясь табл. 21.

В табл. 22 мы приводим для каждой конфигурации число уровней с различными J , как для термов каждой мультиплетности в отдельности, так и для всей конфигурации в целом. Помимо этого, мы даем число уровней, получающихся в магнитном поле. Как известно, каждый уровень с заданным J расщепляется в магнитном поле на $2J + 1$ уровней, которые являются уже невырожденными. Общее число невырожденных уровней, получающихся для заданной конфигурации, состоящей из эквивалентных f -электронов, может быть легко подсчитано непосредственно. В самом деле, для каждого электрона возможны $2(2l + 1) = 14$ состояний, отличающихся значениями m_l, m_s (см. табл. 9). Для конфигурации f^k мы получаем все возможные состояния, комбинируя состояния различных электронов, причем комбинируемые состояния должны быть различны, в силу принципа Паули. Число таких комбинаций будет, очевидно, равно числу возможных сочетаний по k из 14 элементов, т. е. равно

$$C_{14}^k = \binom{14}{k} = \frac{14!}{k!(14-k)!}. \quad (38)$$

При этом состояния, отличающиеся лишь перестановкой электронов, не считаются за различные, в полном соответствии с принципом Паули.

Число состояний для различных k будет

k	1; 13	2; 12	3; 11	4; 10	5; 9	6; 8	7
C_{14}^k	14	91	364	1001	2002	3003	3432

Эти числа совпадают с приведенными в табл. 22 результатами подсчета общего числа состояний в магнитном поле. Последний подсчет произведен, исходя из известных чисел уровней с различными J , для контроля правильности исходной таблицы термов, т. е. табл. 21.

Знание числа уровней для каждого значения J имеет для нас весьма существенное значение. В виду того, что мультиплетное расщепление для редких земель, вообще говоря, достаточно большое, а число мультиплетов очень велико, уровни, принадлежащие к различным мультиплетам, будут перемешиваться и в предельном случае квантовые числа L и S вообще теряют свой смысл; в этом случае уровни можно описывать лишь квантовыми числами J . Иначе говоря, схема Ресселя-Саундерса перестает быть верной. При этом, однако, числа уровней с задан-

ТАБЛИЦА 22

Число уровней с различными J для конфигураций, состоящих из эквивалентных f -электронов

Конфигурация	Мультиплетность	Число мультиплетов	Число уровней															Всего невырожденных уровней
			$f-1/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$	$15/2$	$17/2$	$19/2$	$21/2$	$23/2$	$25/2$			
f и f^{12}	Дублеты	1	—	—	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	14	
	Дублеты	12	1	3	4	4	4	3	2	2	1	—	—	—	—	24	364	
	Квартеты	5	1	3	3	3	3	2	1	1	—	—	—	—	—	17		
	Всего	17	2	6	7	7	7	5	3	3	1	—	—	—	—	41		
f^3 и f^{11}	Дублеты	46	4	9	12	13	13	12	10	8	5	3	2	1	—	92	2002	
	Квартеты	24	5	10	13	14	14	12	9	7	4	2	1	—	—	91		
	Секстеты	3	1	2	3	3	2	2	1	1	—	—	—	—	—	15		
	Всего	73	10	21	28	20	29	26	20	16	9	5	3	1	—	198	3432	
Дублеты	72	7	12	17	20	19	18	16	12	9	6	3	2	1	142			
Квартеты	40	8	15	20	23	22	20	16	12	8	5	2	1	—	152			
Секстеты	6	2	4	5	6	5	4	3	2	1	—	—	—	—	32			
f^7	Октеты	1	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	327	
	Всего	119	17	31	42	50	46	42	35	26	18	11	5	3	1			

Продолж. табл. 22.

Конфигурация	Мультиплетность	Число мультиплетов	Число уровней													Всего невырожденных уровней
			$2J+1$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
f^2 и f^{12}	Синглеты	4	1	—	1	—	1	—	1	—	—	—	—	—	—	4
	Триплеты	3	1	1	2	1	2	1	1	—	—	—	—	—	—	9
	Всего	7	2	1	3	1	3	1	2	—	—	—	—	—	—	13
4 и f^{10}	Синглеты	20	2	—	4	1	4	2	3	1	2	—	1	—	—	20
	Триплеты	22	3	5	9	9	11	9	8	5	4	2	1	—	—	66
	Квинтеты	5	1	2	4	3	4	3	2	1	1	—	—	—	—	21
	Всего	47	6	7	17	13	19	14	13	7	7	2	2	—	—	107
f^6 и f^8	Синглеты	46	4	1	6	4	8	4	7	3	4	2	2	—	1	46
	Триплеты	56	6	11	20	21	25	22	21	15	12	7	5	2	1	168
	Квинтеты	16	3	6	10	11	12	10	9	6	4	2	1	—	—	74
	Секстеты	1	1	1	1	1	1	1	1	—	—	—	—	—	—	7
Всего		119	14	19	37	37	46	37	38	24	20	11	8	2	2	295

ными значениями J не изменяются, хотя их расположение и будет совсем иное, чем при схеме связи Ресселя-Саундерса.

В том случае, когда схема Ресселя-Саундерса справедлива, может представлять интерес общее число уровней заданной мультиплетности, например, когда уровни не удастся сгруппировать в мультиплеты. Эти

ТАБЛИЦА 23

Возможные термы для конфигураций, состоящих из эквивалентных d -электронов

Конфигурации	Т е р м ы	Число термов	
		общее	высшей мультиплетности
d и d^0	2D	1	1
d^2 и d^8	1SDG 3PF	5	2
d^3 и d^7	2PDFGH 4PF 2	8	2
d^4 и d^6	1SDFGI 3PDFGH 5D 2 2 2 2 2	16	1
d^5	2SPDFGHI 4PDFG 6S 3 2 2	16	1

числа также приведены в табл. 22. Особенное значение имеет знание числа уровней наибольшей мультиплетности, которые, как правило, являются наиболее глубокими. Отметим, что это число сравнительно мало.

В заключение этого параграфа мы приведем для сравнения таблицу термов для конфигураций, состоящих из эквивалентных d -электронов (табл. 23). Мы в дальнейшем будем сравнивать интересующие нас конфигурации, состоящие из эквивалентных f -электронов, в отношении некоторых свойств, с конфигурациями, состоящими из эквивалентных d -электронов.

Число термов в случае d -электронов, разумеется, значительно меньше, чем в случае f -электронов, поэтому спектры атомов с заполняющимися d -оболочками более просты, чем спектры атомов редких земель, и в настоящее время довольно подробно проанализированы.

§ 7. ТЕРМЫ СМЕШАННЫХ КОНФИГУРАЦИЙ, СОДЕРЖАЩИХ f -ЭЛЕКТРОНЫ

До сих пор мы рассматривали случай конфигураций, состоящих только из эквивалентных электронов. Разберем теперь случай смешанных конфигураций, когда, помимо f -электронов, имеются другие электроны. Обычно для редких земель приходится иметь дело с конфигурациями, содержащими, кроме f -электронов, один или два других электрона.

Сперва мы разберем случай прибавления к k эквивалентным электронам одного электрона с азимутальным квантовым числом l . При этом из каждого невырожденного состояния конфигурации f^k получится $2(2l+1)$ состояний, а соответствующие термы определяются по правилам векторного сложения квантованных моментов количества движения. В схеме Ресселя-Саундерса из каждого терма L, S конфигурации f^k получаются термы с квантовыми числами L' , равными

$$L+l, L+l-1, \dots, |L-l|, \quad (39)$$

при значениях полного спинового квантового числа S' , равных $S+\frac{1}{2}$, $S-\frac{1}{2}$. Таким образом, из каждого терма заданной мультиплетности получаются термы с мультиплетностью на единицу больше и термы с мультиплетностью на единицу меньше. Например, прибавляя к конфигурации f^2 один d -электрон ($l=2$), получим из триплетного терма ${}^3F(L=3, S=1)$ термы со значениями $L'=5, 4, 3, 2, 1$ и со значениями $S'=\frac{3}{2}, \frac{1}{2}$, т. е. всего 10 квартетных и дублетных термов

$$\begin{array}{ccccc} {}^4H & {}^4G & {}^4F & {}^4D & {}^4P \\ {}^2H & {}^2G & {}^2F & {}^2D & {}^2P \end{array}$$

Исходному терму 3F соответствует, как легко подсчитать, 21 невырожденное состояние, а получающимся термам

$$21 \cdot 2(2l+1) = 21 \cdot 10 = 210$$

состояний, что также нетрудно проверить.

Вообще, при прибавлении к конфигурации f^k , дающей, как мы знаем [см. формулу (38)], $\frac{14!}{k!(14-k)!}$ невырожденных состояний, электрона с азимутальным квантовым числом l получится

$$\frac{14!}{k!(14-k)!} 2(2l+1) \quad (40)$$

невырожденных состояний.

Получаем следующую таблицу для числа невырожденных состояний для различных конфигураций (табл. 24).

ТАБЛИЦА 24

Число невырожденных состояний для конфигураций $f^k s$, $f^k p$, $f^k d$

$k=$	1; 13	2; 12	3; 11	4; 10	5; 9	6; 8	7
$f^k s$	28	182	728	2002	4004	6006	6864
$f^k p$	84	546	2184	6006	12012	18018	20592
$f^k d$	140	910	3640	10010	20020	30030	34320

Теперь мы приведем таблицу термов, получающуюся из терма с заданным L исходной конфигурации при прибавлении различных электронов (табл. 25).

С помощью табл. 25 мы можем, исходя из табл. 21 (стр. 50) термов конфигураций типа f^k , определить все получающиеся термы для конфигураций $f^k s$, $f^k p$, $f^k d$. Мы приводим эти термы в табл. 26. Как мы видим, число мультиплетов получается чрезвычайно большое, особенно для конфигурации $f^k d$. Число уровней с различными J будет еще больше. В табл. 27 мы приводим для каждой конфигурации число уровней с заданным значением J , общее число уровней и, наконец, общее число уровней в магнитном поле, т. е. число невырожденных состояний. Помимо этого, мы даем число уровней с заданным J для термов наибольшей мультиплетности.

Число уровней с заданным J определяется проще всего, если исходить не из приведенной таблицы термов, получающихся для данной конфигурации, а из числа термов с заданным J для конфигурации f^k (см. табл. 22 на стр. 52—53). При прибавлении электрона с заданным l результирующие значения J' сразу получаются если векторно складывать J и j , где J полный момент количества движения для конфигурации f^k , а j — полный момент количества движения для прибавляемого электрона. Внутреннее квантовое число j принимает два значения, а именно $j = l + \frac{1}{2}$ и $j = l - \frac{1}{2}$. Значения J берутся из табл. 22. Каждое значе-

ТАБЛИЦА 25

Термы, возникающие из заданного термина при прибавлении различных электронов

Исходный терм	Прибавляемый электрон		
	s	p	d
S	S	P	D
P	P	SPD	PDF
D	D	PDF	$SPDFG$
F	F	DFG	$PDFGH$
G	G	FGH	$DFGHI$
H	H	GHI	$FGHIK$
I	I	HIK	$GHIKL$
K	K	IKL	$HIKLM$
L	L	KLM	$IKLMN$
M	M	LMN	$KLMNO$
N	N	MNO	$LMNOQ$
O	O	NOQ	$MNOQR$
Q	Q	OQR	$NOQRT$

ние J нужно комбинировать с $j = l + \frac{1}{2}$ и с $j = l - \frac{1}{2}$. Например, из уровня конфигурации f^k с $J=3$ при прибавлении d -электрона ($l=2, j=\frac{5}{2}, \frac{3}{2}$) получаются уровни со следующими значениями J

$$\begin{array}{cccccc}
 \frac{3}{2} & \frac{5}{2} & \frac{7}{2} & \frac{9}{2} & & \left(\bar{3} + \frac{3}{2}\right) \\
 \frac{1}{2} & \frac{3}{2} & \frac{5}{2} & \frac{7}{2} & \frac{9}{2} & \frac{11}{2} \quad \left(\bar{3} + \frac{5}{2}\right)
 \end{array}$$

ТАБЛИЦА 26
Термы, получающиеся для конфигураций типа f^{ks} , f^{kp} и f^{kd}

Конфигурации		Т е р м ы			
f^1s и $f^{12}s$	1F	2F			
f^1p и $f^{13}p$	1DFG	2DFG			
f^1d и $f^{12}d$	1PDFGH	2PDFGH			
f^2s и $f^{12}s$	2SPDFGHI	4PFH			
f^2p и $f^{12}p$	2SPDFGHIK 3 3 3 3 3 2	4SPDFGHI 2 2			
f^2d и $f^{12}d$	2SPDFGHIKL 3 5 5 5 4 3 2	4PDFGHIK 2 2 3 2 2			
f^3s и $f^{11}s$	1PDFGHIKL 2 2 2 2	2SPDFGHIKL 3 3 3 2 2	2SDFGI		
f^3p и $f^{11}p$	1SPDFGHIKLM 3 5 6 6 5 4 3 2	2SPDFGHIKLM 5 7 9 8 7 5 4 2	2PDFGHIK 2 2 3 2 2		
f^3d и $f^{11}d$	1SPDFGHIKLMN 2 5 7 9 9 8 7 5 3 2	2SPDFGHIKLMN 3 7 11 12 13 11 9 6 4 2	2SPDFGHIKL 2 4 3 4 3 2		
f^4s и $f^{10}s$	2SPDFGHIKLMN 2 3 6 5 7 6 5 3 3	4SPDFGHIKLM 3 3 5 4 4 3 2	2SDFGI		
f^4p и $f^{10}p$	2SPDFGHIKLMNO 3 11 14 18 18 14 11 7 5 2	4SPDFGHIKLMN 3 7 11 12 13 11 9 6 4 2	4PDFGHIK 2 2 3 2 2		
f^4d и $f^{10}d$	2SPDFGHIKLMNOQ 6 14 23 27 29 26 24 18 13 8 5 2	4SPDFGHIKLMNO 3 11 16 19 19 18 14 11 7 4 2	4SPDFGHIKL 2 4 3 4 3 2		
f^5s и f^9s	1PDFGHIKLMNO 4 5 7 6 7 5 5 3 2	2SPDFGHIKLMNO 6 8 11 10 10 8 7 4 3	2SPDFGHIKLM 3 3 5 4 4 3 2	2PFH	
f^5p и f^9p	1SPDFGHIKLMNOQ 4 9 16 18 20 18 17 13 10 6 4 2	2SPDFGHIKLMNOQ 6 15 25 29 31 28 25 19 14 8 5 2	2SPDFGHIKLMN 3 7 11 12 13 11 9 6 4 2	2SPDFGHI 2 2	
f^5d и f^9d	1SPDFGHIKLMNOQR 5 16 22 29 30 30 26 22 16 12 7 4 2	2SPDFGHIKLMNOQR 8 25 36 45 47 46 39 32 23 16 9 5 2	2SPDFGHIKLMNO 3 11 16 19 19 18 14 11 7 4 2	2PDFGHIK 2 2 3 2 2	
f^6s и f^8s	2SPDFGHIKLMNOQ 4 7 11 13 15 13 13 9 7 5 3	4SPDFGHIKLMNO 7 8 11 10 11 8 7 4 3	2SPDFGHIKL 3 3 3 2 2	2F	
f^6p и f^8p	2SPDFGHIKLMNOQR 7 22 31 39 41 41 35 29 21 15 9 5 2	4SPDFGHIKLMNOQ 7 16 26 29 32 29 26 19 14 8 5 2	2SPDFGHIKLM 5 7 9 8 7 5 4 2	2DFG	
f^6d и f^8d	2SPDFGHIKLMNOQRT 11 31 50 59 65 63 57 47 37 25 17 10 5 2	4SPDFGHIKLMNOQR 8 26 37 47 45 47 40 33 23 16 9 5 2	2SPDFGHIKLMN 3 7 11 12 13 11 9 6 4 2	2PDFGH	
f^7s	1SPDFGHIKLMNOQ 2 5 7 10 10 9 9 7 5 4 2	2SPDFGHIKLMNOQ 4 7 13 15 17 14 14 10 8 5 3	2SPDFGHIKLMN 2 3 7 6 8 6 6 3 3	2SPDFGHI	2S
f^7p	1SPDFGHIKLMNOQR 5 14 22 27 29 28 25 21 16 11 7 4 2	2SPDFGHIKLMNOQR 7 24 35 45 46 45 38 32 23 16 9 5 2	2SPDFGHIKLMNO 3 12 16 21 20 20 15 12 7 5 2	2SPDFGHIK 3 3 3 3 3 2	2P
f^7d	1SPDFGHIKLMNOQRT 7 22 34 41 45 45 40 34 27 19 13 8 4 2	2SPDFGHIKLMNOQRT 13 35 56 66 73 70 63 51 40 27 18 10 5 2	2SPDFGHIKLMNOQ 7 16 26 30 33 29 26 19 14 8 5 2	2SPDFGHIKL 3 5 5 5 4 3 2	2D

ТАБЛИЦА 27

Число уровней с различными J для конфигураций $f^k s, f^k p, f^k d$

Конфигурация	Мультиплетность	Число мультиплетов	число уровней															Всего	Всего невырожденных уровней
			$J=0$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14		
fs и $f^{12}s$	Триплеты	1	—	—	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	28
	Всего	2	—	—	1	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	
fp и $f^{12}p$	Триплеты	3	—	1	2	3	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9	84
	Всего	6	—	1	3	4	3	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12	
fd и $f^{12}d$	Триплеты	5	1	2	3	3	3	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	15	140
	Всего	10	1	3	4	4	4	3	1	—	—	—	—	—	—	—	—	20	
f^3s и $f^{11}s$	Квинтеты	5	1	2	4	3	4	3	2	1	1	—	—	—	—	—	—	21	728
	Всего	34	2	8	13	14	14	12	8	6	4	1	—	—	—	—	—	82	
f^3p и $f^{11}p$	Квинтеты	13	2	7	9	11	10	9	6	4	2	1	—	—	—	—	—	61	2184
	Всего	98	8	23	35	41	40	34	26	18	11	5	1	—	—	—	—	242	
f^3d и $f^{11}d$	Квинтеты	21	4	9	14	16	16	13	11	7	4	2	1	—	—	—	—	97	3640
	Всего	158	13	35	51	61	61	54	44	31	19	11	5	1	—	—	—	386	
f^5s и f^9s	Септеты	3	1	1	3	3	3	2	2	1	1	—	—	—	—	—	—	17	4004
	Всего	146	10	31	49	58	59	55	46	36	25	14	8	4	1	—	—	393	
f^5p и f^9p	Септеты	9	1	5	7	9	8	7	5	4	2	1	—	—	—	—	—	49	12012
	Всего	434	31	90	138	166	172	160	137	107	75	47	26	13	5	1	—	1168	
f^5d и f^9d	Септеты	13	3	7	11	12	13	11	9	6	4	2	1	—	—	—	—	79	20020
	Всего	694	49	138	207	252	267	254	221	176	129	87	52	27	13	5	1	1878	
f^7s	Нонеты	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	6864
	Всего	238	17	48	73	92	96	88	77	61	44	29	16	8	4	1	—	654	
f^7p	Нонеты	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	20592
	Всего	694	48	138	213	261	276	261	226	182	134	89	53	28	13	5	1	1928	
f^7d	Нонеты	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	34320
	Всего	1118	73	213	326	397	426	414	366	299	227	158	101	58	29	13	5	3106	

Продолж. табл. 27

Конфигурация	Мультипlicitность	Число музетипов	Число уровней																Всего не-вырожденных уровней		
																				Всего	
			$J = 1/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$	$15/2$	$17/2$	$19/2$	$21/2$	$23/2$	$25/2$	$27/2$	$29/2$				
f^2_S и f^{12}_S	Квартеты	3	1	2	2	2	2	2	2	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11
	Всего	10	3	4	4	4	4	4	4	3	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	24
f^2_P и f^{12}_P	Квартеты	9	3	5	6	6	5	5	6	4	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	32
	Всего	28	7	11	12	12	11	11	12	9	5	2	—	—	—	—	—	—	—	—	69
f^2_D и f^{12}_D	Квартеты	13	4	7	9	9	8	8	9	6	4	2	1	—	—	—	—	—	—	—	50
	Всего	42	8	15	19	19	17	17	19	13	9	5	2	—	—	—	—	—	—	—	107
f^4_S и f^{10}_S	Секстеты	5	2	3	4	4	4	4	4	3	2	1	1	—	—	—	—	—	—	—	24
	Всего	74	13	23	30	32	33	33	32	27	20	14	9	4	2	—	—	—	—	—	208
f^4_P и f^{10}_P	Секстеты	13	5	9	11	12	11	11	12	9	6	4	2	1	—	—	—	—	—	—	70
	Всего	214	37	67	86	95	92	92	86	80	61	43	27	15	6	2	—	—	—	—	611
f^4_D и f^{10}_D	Секстеты	21	7	13	17	18	17	17	18	14	11	7	4	2	1	—	—	—	—	—	111
	Всего	342	54	99	132	146	142	142	132	126	103	74	49	29	15	6	2	—	—	—	977
f^6_S и f^8_S	Октеты	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7
	Всего	192	33	56	74	83	83	83	74	75	62	44	31	19	10	4	2	—	—	—	576
f^6_P и f^8_P	Октеты	3	2	3	3	3	3	3	3	3	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	20
	Всего	564	89	163	213	240	241	241	213	220	181	137	94	60	33	16	6	2	—	—	1695
f^8_D и f^8_D	Октеты	5	2	4	5	5	5	5	5	4	3	2	2	1	—	—	—	—	—	—	31
	Всего	906	130	246	329	371	377	377	329	347	295	231	165	108	66	35	16	6	2	—	2725

ТАБЛИЦА 20

Термы, получающиеся для конфигураций типа $f^k sp$, $f^k ds$, $f^k dp$ и $f^k d^2$

Конфигурация	Т е р м ы			
fsp и $f^{12}sp$	3DFG 2 2 2	1DFG		
fds и $f^{12}ds$	3PDFGH 2 2 2 2	1PDFGH		
fdp и $f^{12}dp$	3SPDFGHI 2 4 6 6 4 2	1SPDFGHI 2 3 3 2		
fd^2 и $f^{12}d^2$	3SPDFGHIK 3 4 5 4 3 2	1SPDFGHI 2 2 2		
f^2sp и $f^{12}sp$	1SPDFGHIK 3 3 3 3 2	3SPDFGHIK 2 4 5 4 5 4 3	3SPDFGHI 2 2	
f^2ds и $f^{12}ds$	1SPDFGHIKL 3 5 5 5 4 3 2	3SPDFGHIKL 5 7 6 7 6 4 3	3PDFGHIK 2 2 3 2 2	
f^2dp и $f^{12}dp$	1SPDFGHIKLM 3 9 12 15 14 12 9 6 3	3SPDFGHIKLM 5 12 20 22 21 17 13 8 4	1SPDFGHIKL 2 4 7 7 7 5 4 2	
f^2d^2 и $f^{12}d^2$	1SPDFGHIKLMN 5 4 12 9 13 8 9 4 4	3SPDFGHIKLM 2 11 12 17 14 14 9 7 3 2	3SPDFGHIKL 2 2 5 4 5 3 3	
f^3sp и $f^{12}sp$	3SPDFGHIKLM 2 8 12 15 14 12 9 7 4 2	1SPDFGHIKLM 7 9 12 10 9 6 5 2	3PDFGHIK 2 2 3 2 2	
f^3ds и $f^{12}ds$	3SPDFGHIKLMN 5 12 18 21 22 19 16 11 7 4 2	1SPDFGHIKLMN 4 9 15 15 17 14 11 7 5 2	3SPDFGHIKL 2 4 3 4 3 2	
f^3dp и $f^{12}dp$	3SPDFGHIKLMNQ 12 35 50 61 62 55 46 34 22 13 6 2	1SPDFGHIKLMNO 9 28 29 47 46 42 32 25 14 5 3	3SPDFGHIKLM 2 7 9 11 10 9 6 4 2	
f^3d^2 и $f^{12}d^2$	3SPDFGHIKLMNOQ 8 26 37 46 45 44 36 28 19 12 6 3	1SPDFGHIKLMNO 7 18 25 32 33 29 24 17 11 6 3	3SPDFGHIKLM 5 5 8 6 6 4 3	
f^4sp и $f^{12}sp$	1SPDFGHIKLMNO 3 11 14 18 18 14 11 7 5 2	3SPDFGHIKLMNO 6 18 25 30 31 29 23 17 11 7 3	1SPDFGHIKLMN 3 9 13 15 15 13 10 7 4 2	3PDFGHIK 2 2 3 2 2
f^4ds и $f^{12}ds$	1SPDFGHIKLMNOQ 6 14 23 27 29 26 24 18 13 8 5 2	3SPDFGHIKLMNOQ 9 25 29 46 48 44 38 29 20 12 7 3	1SPDFGHIKLMNO 4 13 20 22 23 21 16 12 8 4 2	3SPDFGHIKL 2 4 3 4 3 2
f^4dp и $f^{12}dp$	1SPDFGHIKLMNOQR 14 43 64 79 83 79 68 55 39 26 15 6 3	3SPDFGHIKLMNOQR 25 73 110 133 138 120 111 87 61 39 22 11 4	1SPDFGHIKLMNOQ 13 27 55 65 66 60 49 36 24 14 7 3	3SPDFGHIKLM 2 7 9 11 10 9 6 4 2
f^4d^2 и $f^{12}d^2$	1SPDFGHIKLMNOQRT 17 26 54 54 65 57 53 41 36 21 16 7 5	3SPDFGHIKLMNOQR 14 37 75 100 95 100 81 69 47 34 18 11 4 2	1SPDFGHIKLMNOQ 11 23 39 43 47 40 36 35 15 10 6 2	3SPDFGHIKLM 5 5 8 6 6 4 3
f^5sp и $f^{12}sp$	3SPDFGHIKLMNOQ 10 24 41 47 51 46 42 32 24 14 9 4 2	1SPDFGHIKLMNOQ 9 22 36 41 44 39 34 25 18 10 6 2	3SPDFGHIKLMN 4 8 13 13 15 12 10 6 4 2	1SPDFGHI 2 2
f^5ds и $f^{12}ds$	3SPDFGHIKLMNOQR 13 41 54 74 77 76 65 54 39 34 16 9 4 2	1SPDFGHIKLMNOQR 11 28 55 61 60 51 42 32 20 11 6 2	3SPDFGHIKLMNO 3 13 15 23 21 20 15 12 7 4 2	3PDFGHIK 2 2 3 2 2
f^5dp и $f^{12}dp$	3SPDFGHIKLMNOQRT 41 112 173 209 227 218 195 158 121 83 53 29 15 6 2	1SPDFGHIKLMNOQRT 36 99 152 182 194 183 160 126 93 61 37 19 9 3	3SPDFGHIKLMNOQ 13 34 53 62 63 56 47 34 23 13 7 3	3SPDFGHIKL 2 4 7 7 7 5 4 2
f^5d^2 и $f^{12}d^2$	3SPDFGHIKLMNOQRTU 28 84 127 158 169 187 150 123 97 70 46 25 15 7 3	1SPDFGHIKLMNOQRT 27 68 109 128 140 131 118 93 71 47 30 16 8 3	3SPDFGHIKLMNOQ 8 24 34 42 43 39 32 24 16 10 5 2	3SPDFGHIKL 2 2 5 4 5 3 3
f^6sp и $f^{12}sp$	1SPDFGHIKLMNOQR 7 22 31 39 41 41 35 29 21 15 9 5 2	3SPDFGHIKLMNOQR 14 38 57 68 73 70 61 48 35 23 14 7 3	1SPDFGHIKLMNOQ 8 21 33 38 40 36 31 23 16 9 5 2 1	3SPDFGHIKLM 5 8 10 9 7 5 4 2
f^6ds и $f^{12}ds$	1SPDFGHIKLMNOQRT 11 31 50 59 65 63 57 47 37 25 17 10 5 2	3SPDFGHIKLMNOQRT 19 57 87 106 113 110 97 80 60 41 26 15 7 3	1SPDFGHIKLMNOQR 11 33 45 59 61 58 49 39 27 18 10 5 2	3SPDFGHIKLMN 3 8 12 13 14 12 9 6 4 2
f^6dp и $f^{12}dp$	1SPDFGHIKLMNOQRTU 31 92 140 174 187 185 167 141 109 79 52 33 17 8 3	3SPDFGHIKLMNOQRTU 57 163 260 305 329 320 287 237 181 127 82 48 25 11 4	1SPDFGHIKLMNOQRT 33 92 140 165 178 168 145 115 94 65 33 17 8 3	3SPDFGHIKLMNO 8 23 33 39 39 35 27 19 12 7 3
f^6d^2 и $f^{12}d^2$	1SPDFGHIKLMNOQRTUV 30 60 114 133 151 136 137 107 94 63 49 27 19 8 5	3SPDFGHIKLMNOQRTU 35 125 175 230 237 243 213 185 138 106 66 43 22 12 4 2	1SPDFGHIKLMNOQRT 26 60 100 114 127 116 106 81 63 40 26 13 7 2	3SPDFGHIKLMNO 4 10 21 27 25 24 18 14 8 5 3
f^7sp	3SPDFGHIKLMNOQR 12 35 57 72 75 73 63 53 39 27 16 9 4 2	1SPDFGHIKLMNO 10 36 51 66 66 65 53 44 30 21 11 6 2	3SPDFGHIKLMNO 4 15 19 24 23 23 17 13 7 5 2	3SPDFGHIK 4 3 3 3 3 2
f^7ds	3SPDFGHIKLMNOQRT 20 57 90 107 115 115 103 85 67 46 31 15 9 4 2	1SPDFGHIKLMNOQRT 20 55 82 95 106 99 89 70 54 35 22 12 6 2	3SPDFGHIKLMNOQ 8 19 21 25 28 33 29 21 15 8 5 2	3SPDFGHIKL 2 6 5 5 4 3 2
f^7dp	3SPDFGHIKLMNOQRTU 57 167 254 315 340 336 303 265 196 141 95 58 31 15 6 2	1SPDFGHIKLMNOQRTU 51 153 229 284 305 294 258 219 159 112 70 41 30 9 3	3SPDFGHIKLMNOQR 19 58 85 104 106 100 83 65 44 35 15 8 3	3SPDFGHIKLM 3 10 14 14 14 12 9 6 3
f^7d^2	3SPDFGHIKLMNOQRTUV 41 126 192 287 255 254 233 201 158 119 81 50 30 16 7 3	1SPDFGHIKLMNOQRTU 39 105 165 201 218 211 191 157 121 86 56 33 18 8 3	3SPDFGHIKLMNOQR 11 41 58 72 71 70 57 46 31 21 11 6 3	3SPDFGHIKLM 3 6 9 10 10 8 6 4 2

Результаты подобного подсчета и приведены в табл. 27. Общее число уровней в магнитном поле сходится с вычисленным непосредственно по формуле (40) (стр. 55).

Теперь мы рассмотрим термы, получающиеся при прибавлении к эквивалентным f -электронам двух электронов. Наибольший интерес представляют конфигурации

$$f^k sp, f^k sd, f^k pd, f^k d^2.$$

Для конфигурации $f^k sp$ термы и числа уровней с заданным J получаются проще всего, если исходить из $f^k p$ и прибавлять s -электрон. Для конфигураций $f^k sd$ и $f^k pd$ удобно исходить из $f^k d$ и прибавлять s -электрон и соответственно p -электрон. Наконец, для конфигурации $f^k d^2$ приходится комбинировать термы конфигураций f^k и d^2 . Термы для последней конфигурации были нами приведены в табл. 23 (стр. 54). Для этой конфигурации получаются синглетные термы $^1S, ^1D, ^1G$ и триплетные термы $^3P, ^3F$. Соответствующий набор значений J будет 0, 2, 4; 0, 1, 2; 2, 3, 4, т. е. встречаются все значения J от 0 до 4, причем значения 0 и 4 по два раза каждое, а значение 2 даже три раза. Число невырожденных уровней для конфигурации d^2 подсчитывается по формуле, аналогичной формуле (38), и равно $\frac{10!}{2!8!} = 45$. Практически при определении термов, возникающих при комбинировании конфигураций f^k и d^2 , удобнее всего сперва найти все термы, получающиеся при прибавлении к терму конфигурации f^k с заданным L всех термов конфигурации d^2 , с учетом их мультиплетности.

Общее число невырожденных уровней для рассматриваемых конфигураций, так же как и раньше, сразу определяется. Для первых трех конфигураций оно равно

$$\frac{14!}{k!(14-k)!} 2(2L_1 + 1) 2(2L_2 + 1), \quad (41)$$

где L_1 и L_2 — азимутальные квантовые числа прибавляемых электронов, а для конфигурации $f^k d^2$ имеем

$$\frac{14!}{k!(14-k)!} \cdot 45 \quad (42)$$

невырожденных состояний.

Мы получаем в результате следующую таблицу (табл. 28)

ТАБЛИЦА 28

Число невырожденных термов для конфигураций $f^k sp, f^k ds, f^k dp, f^k d^2$

$k =$	1; 13	2; 12	3; 11	4; 10	5; 9	6; 8	7
$f^k sp$	168	1092	4368	12012	24024	36036	41184
$f^k ds$	280	1820	7280	20020	40040	60060	68640
$f^k dp$	840	5460	21840	60060	120120	180180	205920
$f^k d^2$	630	4095	16380	45045	90090	135135	154440

Возможные термы и числа уровней с различными значениями J для рассматриваемых конфигураций мы приводим в табл. 29 и 30.

Число уровней с различными J для конфигураций типа $f^k sp, f^k ds, f^k dp$ и $f^k d^2$

ТАБЛИЦА 30

Конфигурация	Мультиплетность	Число уровней	Число уровней																Всего	Всего невырожденных уровней
			J = 1/2																	
			3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2	17/2	19/2	21/2	23/2	25/2	27/2	29/2	31/2	33/2		
fsp и $f^{13}sp$	Квартеты Всего	3 9	1 4	2 7	3 7	2 4	1 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12 24		
fds и $f^{13}ds$	Квартеты Всего	5 15	2 4	3 7	4 8	2 4	1 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	19 39		
fdp и $f^{13}dp$	Квартеты Всего	15 45	5 11	9 23	11 23	6 12	3 5	1 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	55 113		
fd^2 и $f^{13}d^2$	Квартеты Всего	10 33	3 7	6 16	7 16	4 13	2 9	1 5	2 2	—	—	—	—	—	—	—	—	36 81		
f^3sp и $f^{11}sp$	Секстеты Всего	13 160	5 31	11 53	12 76	9 81	6 74	4 60	2 44	1 29	—	—	—	—	—	—	—	70 476		
f^3ds и $f^{11}ds$	Секстеты Всего	21 258	7 48	13 86	17 112	18 122	14 115	7 98	4 75	2 50	1 6	—	—	—	—	—	—	111 759		
f^3dp и $f^{11}dp$	Секстеты Всего	61 754	20 134	37 243	48 320	52 349	42 335	22 288	13 223	7 93	3 7	1 1	—	—	—	—	—	326 2229		
f^3d^2 и $f^{11}d^2$	Секстеты Всего	40 561	13 93	24 172	31 225	34 243	28 211	15 166	9 120	2 77	1 44	—	—	—	—	—	—	215 1628		
f^3sp и f^9sp	Октеты Всего	9 730	3 121	6 228	8 304	9 338	7 332	5 297	4 244	2 182	1 122	—	—	—	—	—	—	53 2305		
f^3ds и f^9ds	Октеты Всего	13 1165	5 187	9 345	12 459	13 519	11 521	9 475	6 397	4 305	2 216	1 79	—	—	—	—	—	85 3707		
f^3dp и f^9dp	Октеты Всего	39 3444	14 532	26 991	34 1323	38 1499	26 1515	19 1393	12 1177	7 918	3 660	—	—	—	—	—	—	250 10934		
f^3d^2 и f^9d^2	Октеты Всего	26 2571	9 374	17 702	22 941	25 1090	24 1016	17 869	13 809	8 691	5 505	2 343	—	—	—	—	—	165 8028		
f^7sp	Декаплеты Всего	1 1176	— 186	— 351	— 474	1 537	1 437	1 408	— 316	— 223	— 142	— 81	— 41	— 18	— 6	— 1	— —	3 388		
f^7ds	Декаплеты Всего	1 1891	— 286	— 539	1 723	1 823	1 840	1 780	— 665	— 526	— 385	— 259	— 159	— 87	— 42	— 18	— 6	5 6139		
f^7dp	Декаплеты Всего	3 5584	— 825	1 1548	2 2085	3 2386	3 2443	3 2285	2 1971	1 1576	— 1170	— 803	— 505	— 288	— 147	— 65	— 25	15 18131		
f^7d^2	Декаплеты Всего	2 4173	— 585	1 1101	1 1485	2 1712	2 1761	2 1665	1 1452	— 1182	— 890	— 626	— 405	— 241	— 129	— 62	— 25	10 154440		

Продолж. табл. 30

Конфигурация	Мультиплетность	Число мультипл.	Число уровней																Всего	Всего невырожденных уровней
			J=0																	
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16		
f^2sp и $f^{12}sp$	Квинтеты Всего	9 56	2 7	4 18	7 23	7 24	7 23	5 20	4 14	2 7	1 2	—	—	—	—	—	—	—	39 138	
f^2ds и $f^{12}ds$	Квинтеты Всего	13 84	2 8	7 23	9 34	11 38	10 36	9 30	6 22	4 14	2 7	1 2	—	—	—	—	—	—	61 214	
f^2dp и $f^{12}dp$	Квинтеты Всего	39 248	7 23	18 65	27 95	30 108	30 104	25 88	19 66	12 43	7 23	3 9	1 2	—	—	—	—	—	179 626	
f^2d^2 и $f^{12}d^2$	Квинтеты Всего	26 187	5 21	11 40	18 71	19 71	20 78	16 61	13 52	8 31	5 21	2 8	1 4	—	—	—	—	—	118 457	
f^4sp и $f^{10}sp$	Септеты Всего	13 428	3 37	7 104	11 153	12 181	13 187	11 172	9 141	6 104	4 70	2 42	1 21	—	—	—	—	—	79 1222	
f^4ds и $f^{10}ds$	Септеты Всего	21 684	3 54	11 153	16 231	19 278	19 288	18 268	14 229	11 177	7 123	4 78	2 44	1 8	—	—	—	—	125 1964	
f^4dp и $f^{10}dp$	Септеты Всего	61 2012	11 153	30 438	46 662	54 797	56 834	51 785	43 674	32 529	22 378	13 245	7 143	3 73	1 10	2	—	—	369 5754	
f^4d^2 и $f^{10}d^2$	Септеты Всего	40 1513	8 121	19 256	30 479	35 554	37 603	33 560	29 503	21 388	15 296	9 190	5 121	2 61	1 32	4	—	—	244 4223	
f^8sp и f^8sp	Нонеты Всего	3 1128	1 89	2 252	3 376	3 453	3 481	3 431	3 401	2 318	1 231	—	—	—	—	—	—	—	21 3390	
f^8ds и f^8ds	Нонеты Всего	5 1812	1 130	3 376	4 575	5 700	5 748	5 724	4 642	3 526	2 397	1 274	—	—	—	—	—	—	33 5450	
f^8dp и f^8dp	Нонеты Всего	15 5348	3 376	8 1081	12 1651	14 2023	15 2172	14 2114	12 1892	9 1565	6 1089	3 845	1 549	—	—	—	—	—	97 15982	
f^6d^2 и f^6d^2	Нонеты Всего	10 4028	2 287	5 747	8 1192	9 1426	10 1579	9 1518	8 1399	6 1150	4 914	2 645	1 443	—	—	—	—	—	64 11835	

ТАБЛИЦА 31
Сравнение конфигураций 4^k , $4^{k-1}5d$ и $4^{k-5}d^2$

k Число элек- тронов 4^k и 5^k	КОНФИГУРАЦИЯ 4^k						КОНФИГУРАЦИЯ $4^{k-1}5d$						КОНФИГУРАЦИЯ $4^{k-2}5d^2$								
	Число неизморож- ден. уровней	Общее число		Максимальное J	Термы высшей мульти- плетности		Основн. терм	Число неизморож- ден. уровней	Общее число		Максимальное J	Термы выс- шей муль- типлетности		Основн. терм	Число неизморож- ден. уровней	Общее число		Максимальное J	Термы высшей мульти- плетности		Основн. терм
		мульти- плетов	уровней		мульти- плетов	уровней			мульти- плетов	уровней		мульти- плетов	уровней			мульти- плетов	уровней				
$k=2$	91	7	13	6	3	9	3H	140	10	20	6	5	15	3H	45	5	9	4	2	6	3F
$k=3$	364	17	41	$17/2$	5	17	4I	910	42	107	$17/2$	13	50	4K	630	33	81	$15/2$	10	36	4I
$k=4$	1001	47	107	10	5	21	5I	3640	158	386	11	21	97	5L	4095	187	457	10	26	118	5L
$k=5$	2002	73	198	$23/2$	3	15	6H	10010	342	977	$23/2$	21	111	6L	16380	561	1628	$23/2$	40	215	6M
$k=6$	3003	119	295	12	1	7	7F	20020	694	1878	14	13	79	7K	45045	1513	4223	14	40	244	7M
$k=7$	3432	119	327	$23/2$	1	1	8S	30030	906	2725	$23/2$	5	31	8H	90090	2571	8025	$21/2$	26	165	8L
$k=8$	3003	119	295	12	1	7	7F	34320	1118	3106	15	1	5	9D	135135	4028	11835	16	10	64	9I
$k=9$	2002	73	198	$23/2$	3	15	6H	30030	906	2725	$23/2$	5	31	8H	154440	4173	13332	$23/2$	2	10	^{10}F
$k=10$	1001	47	107	10	5	21	5I	20020	692	1878	14	11	79	7K	135135	4028	11835	16	10	64	9I
$k=11$	364	17	41	$17/2$	5	17	4I	10010	342	977	$23/2$	21	111	6L	90090	2571	8025	$21/2$	26	165	8L
$k=12$	91	7	13	6	3	9	3H	3640	158	386	11	21	97	5L	45045	1513	4223	14	40	244	7M
$k=13$	14	1	2	$7/2$	1	2	2F	910	42	107	$17/2$	13	50	4K	16380	561	1628	$23/2$	40	215	6M
$k=14$	1	1	1	0	1	1	1S	140	10	20	6	5	15	3H	4095	187	457	10	26	118	5L

Особый интерес представляет для нас сравнение термов, получающихся из конфигурации $f^{k-1}d$ с термами, получающимися из конфигурации f^k , а также из конфигурации $f^{k-2}d^2$. Дело в том, что нормальные конфигурации нейтральных атомов редких земель, несомненно, всегда принадлежат к одному из этих типов. Спектры будут резко отличаться, в зависимости от того, какая из конфигураций является нормальной. Особенно существенно знать, какое число глубоких уровней можно ожидать в каждом случае. Наиболее глубокими являются уровни с наибольшей мультиплетностью (см. § 10, стр. 106). Мы приводим сравнительную таблицу (табл. 31) для конфигураций f^k , $f^{k-1}d$, $f^{k-2}d^2$, в которой даны числа мультиплетных термов и число уровней (как общее, так и для термов наибольшей мультиплетности в отдельности). В этой таблице также указано, какой терм должен быть самым глубоким.

Из таблицы видно, что при том же числе электронов получается совсем различное число уровней в зависимости от конфигурации.

Теперь мы разберем вопрос о правилах отбора при переходах между уровнями различных электронных конфигураций.¹ В дипольном излучении, как известно, могут комбинировать лишь уровни различной четности. Четность терма определяется четностью суммы $\sum l_i$ азимутальных квантовых чисел всех электронов в незамкнутых оболочках. Поэтому все уровни одной и той же конфигурации будут одной четности. К „четным“ конфигурациям будут относиться, в частности, все конфигурации, состоящие из четного числа f -электронов, к „нечетным“ конфигурациям все конфигурации, состоящие из нечетного числа f -электронов. Мы приводим таблицу четных и нечетных конфигураций, наиболее часто встречающихся для атомов и ионов редких земель (табл. 32, стр. 64).²

Переходы возможны только между уровнями, принадлежащими к конфигурации различной четности. Например, переходы типа $f^k \rightarrow f^{k-1}p$ или $f^{k-1}d \rightarrow f^{k-1}s$ являются запрещенными. Следовательно, запрещены и переходы между отдельными уровнями той же самой конфигурации.

Изложенные правила отбора относятся к дипольному излучению. В квадрупольном излучении, наоборот, комбинируют только уровни одной и той же четности, т. е. четные уровни комбинируют с четными, нечетные — с нечетными. Поэтому в квадрупольном излучении возможны и переходы между уровнями, принадлежащими к той же самой конфигурации. Для атомов паров редких земель квадрупольное излучение не играет, несомненно, никакой роли. Иначе обстоит дело для растворов солей и для кристаллов редких земель. В этих случаях квадрупольное излучение очень существенно, и наблюдаются переходы внутри f -оболочки. Мы, однако, в дальнейшем этого вопроса больше касаться не будем, так как ограничиваемся спектрами атомов редких земель в газообразном состоянии.

Изложенные правила отбора являются точными и справедливыми, разумеется, независимо от типа связи. Даже когда понятие о принад-

¹ E. Condon and Shortley, The Theory of Atomic Spectra, Cambridge, 1935, стр. 185, 236.

² Когда конфигурация не указана, нужно обозначать четность уровней. Для этого нечетные уровни снабжаются индексом ° справа сверху, например $^4P^\circ$, $^3D^\circ$ и т. д.

лежности уровней к определенной электронной конфигурации теряет смысл, например, когда сильно взаимодействуют две электронные кон-

ТАБЛИЦА 32

Четность конфигураций, содержащих k внешних электронов

Число внешних электронов	Четные конфигурации	Нечетные конфигурации
k четное	$4f^k$ $4f^{k-1}6p$ $4f^{k-2}5d^2, 4f^{k-2}5d6s, 4f^{k-2}6s^2$ $4f^{k-3}6s^26p, 4f^{k-3}5d6s6p$	$4f^{k-1}5d, 4f^{k-1}6s$ $4f^{k-2}5d6p, 4f^{k-2}6s6p$ $4f^{k-3}5d6s^2, 4f^{k-3}5d^26s$
k нечетное	$4f^{k-1}5d, 4f^{k-1}6s$ $4f^{k-2}5d6p, 4f^{k-2}6s6p$ $4f^{k-3}5d6s^2, 4f^{k-3}5d^26s$	$4f^k$ $4f^{k-1}6p$ $4f^{k-2}5d^2, 4f^{k-2}5d6s, 4f^{k-2}6s^2$ $4f^{k-3}6s^26p, 4f^{k-3}5d6s6p$

фигурации одной четности (конфигурации разной четности взаимодействовать не могут), деление уровней на четные и нечетные сохраняет свой смысл. Таким образом, каждый уровень атома можно совершенно строго характеризовать его четностью и, как мы уже подчеркивали в начале § 5, квантовым числом J , определяющим квантование полного момента количества движения.¹

Далее существенное значение имеют правила отбора для азимутальных квантовых чисел отдельных электронов. Для чистой конфигурации, т. е. конфигурации, которая точно характеризуется азимутальными квантовыми числами отдельных электронов, может изменяться при дипольном излучении лишь азимутальное квантовое число одного из электронов на ± 1 , т. е. правило отбора будет

$$\Delta l_i = \pm 1; \Delta l_k = 0 \quad (k \neq i). \quad (43)$$

Согласно этому правилу разрешены переходы, например, типа

$$4f^k 6s \rightarrow 4f^k 6p$$

$$4f^k \rightarrow 4f^k 15d.$$

Однако, в действительности конфигурации никогда не бывают чистыми, а являются смешанными. Это означает, что некоторая группа уровней, приписываемых нами определенной конфигурации, принадлежит к смеси конфигураций, причем только основная конфигурация преобладает. Нарушения правила отбора (43), встречающиеся в спектрах (одновременный скачок азимутальных чисел двух электронов или изменение азимутального квантового числа одного из электронов больше чем на единицу, например, на три), объясняются тем, что конфигурации не

¹ Если отвлечься от сверхтонкой структуры, обусловленной ядерным моментом, что мы будем всегда делать.
ЗБ "Научное наследие России"

являются чистыми. Интенсивность соответствующих переходов является мерой отступления комбинирующих конфигураций от чистых.

Наконец, правила отбора для J при дипольном излучении будут $\Delta J = 0, \pm 1$ (см. стр. 13), а при квадрупольном излучении $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$. С последним правилом отбора нам в дальнейшем не придется встречаться.

§ 8. ЭФФЕКТ ЗЕЕМАНА

До сих пор мы рассматривали уровни энергии свободных атомов в отсутствии внешнего поля. Для классификации уровней большое значение имеет изучение эффекта Зеемана,¹ так как по зеемановскому расщеплению заданного уровня можно проверить правильность приписываемых этому уровню значений квантовых чисел.

Мы рассмотрим только эффект Зеемана в слабых полях, т. е. полях, вызывающих расщепление, малое по сравнению с мультиплетным расщеплением. Как мы увидим ниже, лишь этот случай и осуществляется для редких земель.

В слабом магнитном поле уровень с заданным J расщепляется на $2J+1$ составляющих, соответствующих значениям магнитного квантового числа M , определяющего проекцию полного момента количества движения на направление поля, равным

$$M = J, J-1, \dots, -J+1, -J. \quad (44)$$

Дополнительная энергия в магнитном поле для уровня с заданным J будет

$$\Delta E = \mu_0 H g \cdot M, \quad (45)$$

где H — напряженность магнитного поля, а

$$\mu_0 = \frac{eh}{4\pi mc} \frac{\text{эрг}}{\text{гаусс}} = \frac{e}{4\pi mc^2} \frac{\text{см}^{-1}}{\text{гаусс}} = 4,69 \cdot 10^{-5} \frac{\text{см}^{-1}}{\text{гаусс}} \quad (46)$$

постоянная; она определяет порядок величины расщепления в магнитном поле $H=1$ гауссу. Абсолютная величина расщепления в поле H , определяемая величиной $\mu_0 H$, будет для редких земель всегда мала по сравнению с величиной мультиплетного расщепления. Действительно, в самых сильных применяемых при изучении эффекта Зеемана полях, порядка 100 000 гаусс,²

$$\mu_0 H = 4,69 \cdot 10^{-5} \cdot 10^5 \text{ см}^{-1} \approx 5 \text{ см}^{-1},$$

тогда как мультиплетное расщепление по крайней мере порядка сотен см^{-1} (см. § 11). Поэтому мы и можем ограничиться случаем слабых полей, — для атомов редких земель применяемые магнитные поля всегда слабые.

g в формуле (45) — так называемый множитель Ландэ. Для чисто спинового момента количества движения (в случае связи Ресселя-Саун-

¹ E. Back, Zeemaneffekt, Handb. d. Experim. Physik, Band 22, Leipzig, 1929.

² G. Harrison and F. Bitter, Phys. Rev. 57, 15, 1940; F. Bitter, Rev. Sci. Instr. 7, 479, 1936; 10, 373, 1939.

дерса при $L=0$, $J=S$) $g=2$, а для чисто орбитального момента количества движения ($S=0$, $J=L$) $g=1$. В последнем случае получается „нормальное“ зеемановское расщепление, при котором расстояние соседних уровней в магнитном поле равно $\mu_0 H$. Величина множителя Ландэ зависит от типа связи моментов количества движения. Для обычного случая связи Ресселя-Саундерса он имеет значение

$$g=1+\frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (47)$$

Мы приводим таблицу значений множителя Ландэ для различных мультиплетов, вычисленную по этой формуле (табл. 33).¹ Даны как точные значения g в виде обыкновенных дробей, так и приближенные значения в виде десятичных дробей. Таблица является более полной, чем обычно приводимые, в соответствии с тем, что для редких земель встречаются термы с высокими значениями L , S и J . Помимо табл. 33 мы приводим в табл. 34 уровни, дающие заданные расщепления.¹ Эта таблица может быть весьма полезной при определении по экспериментально найденным множителям Ландэ квантовых чисел заданного уровня.

Зная множители Ландэ для обоих комбинирующих уровней, можно легко определить ожидаемое расщепление заданной спектральной линии. Пусть значения внутренних квантовых чисел для рассматриваемых уровней будут J_1 ,

т. е.

$$M_1 = -J_1, -J_1 + 1, \dots, J_1 - 1, J_1 \quad (2J_1 + 1 \text{ значений})$$

и J_2 , т. е.

$$M_2 = -J_2, -J_2 + 1, \dots, J_2 - 1, J_2 \quad (2J_2 + 1 \text{ значений}).$$

Тогда смещения уровней в магнитном поле, выраженные в единицах $\mu_0 H$, как это обычно принято, будут

$$\begin{aligned} \Delta E_1 &= -J_1 g_1, -(J_1 - 1) g_1, \dots, J_1 g_1, \\ \Delta E_2 &= -J_2 g_2, -(J_2 - 1) g_2, \dots, J_2 g_2 \end{aligned} \quad (48)$$

Возможные переходы определяются согласно правилам отбора $\Delta M = 0, \pm 1$, причем при $\Delta M = 0$ получаются составляющие, линейно поляризованные вдоль направления поля (параллельные или π -составляющие), а при $\Delta M = \pm 1$ получаются составляющие, поляризованные по кругу в плоскости, перпендикулярной полю (перпендикулярные или σ -составляющие).² При наблюдении вдоль поля наблюдаются только последние (продольный эффект Зеемана). Для определения картины расщепления удобно пользоваться следующей схемой, которую мы приводим для частного случая комбинации уровней

$${}^7F_3 (g=3/2) \text{ и } {}^7G_2 (g=5/6):$$

¹ См. также таблицы С. Kiess и W. Meggers, Bur. of Stand. 1, 641, 1928.

² Здесь идет речь о действительных направлениях колебания электрического вектора.

ТАБЛИЦА 33
Множители Ландэ для схемы связи Ресселя-Саундерса

* L	Терм	$J=0$	$J=1$	$J=2$	$J=3$	$J=4$	$J=5$	$J=6$	$J=7$	$J=8$
0	S	%					СИНГУЛЕТЫ $S=0$			
1	P		1							
2	D			1						
3	F				1					
4	G					1				
5	H						1			
6	I							1		
7	K								1	
8	L									1

L	Терм	$J = 1/2$	$J = 3/2$	$J = 5/2$	$J = 7/2$	$J = 9/2$	$J = 11/2$	$J = 13/2$	$J = 15/2$	$J = 17/2$
0	S	2 2,000								
1	P	$2/3$ 0,667	$4/3$ 1,333							
2	D		$4/5$ 0,800	$6/5$ 1,200						
3	F			$6/7$ 0,857	$8/7$ 1,143					
4	G				$8/9$ 0,889	$10/9$ 1,111				
5	H					$10/11$ 0,909	$12/11$ 1,091			
6	I						$12/13$ 0,923	$14/13$ 1,077		
7	K							$14/15$ 0,933	$16/15$ 1,067	
8	L								$16/17$ 0,941	$18/17$ 1,059

L	Терм	J=0	J=1	J=2	J=3	J=4	J=5	J=6	J=7	J=8	J=9
0	S		2 2,000								
1	P	$0/0$	$3/2$ 1,500	$3/2$ 1,500							
2	D		$1/2$ 0,500	$7/2$ 1,167	$5/2$ 1,333						
3	F			$2/3$ 0,667	$13/12$ 1,083	$5/4$ 1,250					
4	G				$3/4$ 0,750	$21/20$ 1,050	$0/5$ 1,200				
5	H					$4/5$ 0,800	$31/30$ 1,033	$7/6$ 1,167			
6	I						$5/6$ 0,833	$43/42$ 1,024	$8/7$ 1,143		
7	K							$6/7$ 0,857	$57/56$ 1,018	$0/5$ 1,125	
8	L								$7/8$ 0,875	$23/22$ 1,014	$10/9$ 1,111

L	Терм	$J = 1/2$	$J = 3/2$	$J = 5/2$	$J = 7/2$	$J = 9/2$	$J = 11/2$	$J = 13/2$	$J = 15/2$	$J = 17/2$	$J = 19/2$
0	S		2 2,000								
1	P	$\frac{8}{3}$ 2,667	$\frac{26}{15}$ 1,733	$\frac{8}{5}$ 1,600							
2	D	0 0,000	$\frac{18}{15}$ 1,200	$\frac{48}{35}$ 1,371	$\frac{10}{7}$ 1,429						
3	F		$\frac{2}{5}$ 0,400	$\frac{38}{35}$ 1,029	$\frac{78}{63}$ 1,238	$\frac{12}{6}$ 1,333					
4	G			$\frac{4}{7}$ 0,571	$\frac{62}{63}$ 0,984	$\frac{116}{69}$ 1,172	$\frac{14}{11}$ 1,273				
5	H				$\frac{6}{9}$ 0,667	$\frac{94}{69}$ 0,970	$\frac{162}{143}$ 1,133	$\frac{10}{13}$ 1,231			
6	I					$\frac{8}{11}$ 0,727	$\frac{128}{143}$ 0,965	$\frac{218}{185}$ 1,108	$\frac{18}{15}$ 1,200		
7	K						$\frac{10}{13}$ 0,769	$\frac{188}{165}$ 0,964	$\frac{278}{255}$ 1,090	$\frac{20}{17}$ 1,176	
8	L							$\frac{12}{13}$ 0,800	$\frac{248}{255}$ 0,965	$\frac{318}{273}$ 1,078	$\frac{22}{19}$ 1,158

L	Терм	$J=0$	$J=1$	$J=2$	$J=3$	$J=4$	$J=5$	$J=6$	$J=7$	$J=8$	$J=9$	$J=10$
0	S			2 2,000								
1	P		$5/2$ 2,500	$11/2$ 1,833	$5/2$ 1,667							
2	D	$3/2$ 1,500	$5/2$ 1,500	$7/2$ 1,500	$9/2$ 1,500	$11/2$ 1,500						
3	F	0 0,000	$1/2$ 1,000	$3/2$ 1,000	$5/2$ 1,250	$7/2$ 1,350	$9/2$ 1,400					
4	G		$1/2$ 0,333	$3/2$ 0,917	$5/2$ 1,150	$7/2$ 1,267	$9/2$ 1,333					
5	H			$1/2$ 0,500	$3/2$ 0,900	$5/2$ 1,100	$7/2$ 1,214	$9/2$ 1,286				
6	I				$1/2$ 0,600	$3/2$ 0,900	$5/2$ 1,071	$7/2$ 1,179	$9/2$ 1,250			
7	K						$1/2$ 0,667	$3/2$ 0,905	$5/2$ 1,054	$7/2$ 1,153	$9/2$ 1,222	
8	L							$1/2$ 0,714	$3/2$ 0,911	$5/2$ 1,042	$7/2$ 1,133	$9/2$ 1,200

L	Терм	$J = 1/2$	$J = 3/2$	$J = 5/2$	$J = 7/2$	$J = 9/2$	$J = 11/2$	$J = 13/2$	$J = 15/2$	$J = 17/2$	$J = 19/2$	$J = 21/2$
0	S			2 2,000								
1	P		$38/15$ 2,400	$66/35$ 1,886	$12/7$ 1,714							
2	D	$10/2$ 3,333	$28/15$ 1,867	$35/35$ 1,657	$100/63$ 1,587	$11/9$ 1,556						
3	F	$-2/3$ -0,667	$19/15$ 1,067	$46/35$ 1,314	$58/63$ 1,397	$112/105$ 1,434	$10/11$ 1,455					
4	G		0 0,000	$30/35$ 0,857	$72/63$ 1,143	$128/105$ 1,273	$192/143$ 1,343	$15/13$ 1,385				
5	H			$2/7$ 0,286	$52/63$ 0,825	$108/105$ 1,071	$172/143$ 1,203	$250/195$ 1,282	$29/15$ 1,333			
6	I			$1/6$ 0,444		$82/99$ 0,828	$118/143$ 1,035	$258/185$ 1,159	$310/255$ 1,239	$22/17$ 1,294		
7	K					$6/11$ 0,546	$120/143$ 0,839	$198/193$ 1,015	$258/253$ 1,129	$380/323$ 1,207	$21/16$ 1,263	
8	L						$8/13$ 0,615	$168/183$ 0,851	$258/253$ 1,004	$388/323$ 1,108	$172/209$ 1,183	$28/21$ 1,238

L	Терм	$J=0$	$J=1$	$J=2$	$J=3$	$J=4$	$J=5$	$J=6$	$J=7$	$J=8$	$J=9$	$J=10$	$J=11$
0	S				2 2,000								
1	P			$11/6$ 2,333	$23/12$ 1,917	$7/4$ 1,750							
2	D		$9/2$ 3,000	$13/6$ 2,000	$31/12$ 1,750	$33/20$ 1,650	$8/5$ 1,600						
3	F	$0/6$	$3/2$ 1,500	$9/6$ 1,500	$15/12$ 1,500	$20/20$ 1,500	$45/30$ 1,500	$0/6$ 1,500					
4	G		$-1/2$ -0,500	$5/6$ 0,833	$11/12$ 1,167	$26/18$ 1,300	$41/30$ 1,367	$56/42$ 1,405	$10/7$ 1,429				
5	H			0 0,000	$9/12$ 0,750	$21/20$ 1,050	$36/30$ 1,200	$54/42$ 1,286	$75/56$ 1,339	$11/8$ 1,375			
6	I				$1/2$ 0,250	$15/20$ 0,750	$30/30$ 1,000	$45/42$ 1,143	$69/56$ 1,232	$93/72$ 1,292	$12/8$ 1,333		
7	K					$2/5$ 0,400	$33/30$ 0,767	$41/42$ 0,976	$62/56$ 1,107	$88/72$ 1,195	$113/80$ 1,256	$13/10$ 1,300	
8	L						$9/6$ 0,500	$23/12$ 0,786	$51/56$ 0,964	$78/72$ 1,083	$105/80$ 1,167	$135/110$ 1,227	$11/11$ 1,273

L	Терм	$J = 1/2$	$J = 3/2$	$J = 5/2$	$J = 7/2$	$J = 9/2$	$J = 11/2$	$J = 13/2$	$J = 15/2$	$J = 17/2$	$J = 19/2$	$J = 21/2$	$J = 23/2$
0	S				2,000								
1	P			$80/35$ 2,286	$132/63$ 1,937	$16/9$ 1,778							
2	D		$42/15$ 2,800	$72/33$ 2,057	$114/63$ 1,809	$158/99$ 1,697	$18/11$ 1,636						
3	F	$12/3$ 4,000	$30/15$ 2,000	$60/33$ 1,714	$102/63$ 1,619	$156/99$ 1,576	$222/115$ 1,552	$270/135$ 1,538					
4	G	$-4/3$ -1,333	$14/15$ 0,933	$44/33$ 1,257	$56/63$ 1,365	$140/99$ 1,414	$206/143$ 1,441	$284/185$ 1,456	$322/175$ 1,467				
5	H		$-6/15$ -0,400	$24/33$ 0,686	$66/63$ 1,048	$120/99$ 1,212	$186/143$ 1,301	$264/185$ 1,354	$334/203$ 1,388	$41/17$ 1,412			
6	I			0 0,000	$42/63$ 0,667	$96/99$ 0,970	$162/115$ 1,133	$240/185$ 1,231	$320/205$ 1,294	$432/325$ 1,337	$50/16$ 1,368		
7	K				$14/63$ 0,222	$62/99$ 0,687	$124/115$ 0,937	$212/185$ 1,087	$302/205$ 1,184	$404/325$ 1,251	$548/386$ 1,298	$28/63$ 1,333	
8	L						$102/115$ 0,713	$180/185$ 0,923	$270/205$ 1,059	$372/325$ 1,152	$486/386$ 1,218	$612/483$ 1,267	$20/23$ 1,304

ОКТЕТЫ
 $S = 7/2$

L	Терм	J=0	J=1	J=2	J=3	J=4	J=5	J=6	J=7	J=8	J=9	J=10	J=11	J=12
0	S					2 2,000								
1	P					$^{39}/_{13}$ 2,250	$^9/_5$ 1,800							
2	D					$^{37}/_{10}$ 1,850	$^{52}/_{30}$ 1,734	$^{10}/_6$ 1,667						
3	F		$^{71}/_{12}$ 3,500	$^{13}/_6$ 2,167	$^{22}/_{12}$ 1,833	$^{31}/_{20}$ 1,700	$^{49}/_{30}$ 1,633	$^{67}/_{42}$ 1,595	$^{11}/_7$ 1,571					
4	G		$^{31}/_{12}$ 1,500	$^9/_6$ 1,500	$^{18}/_{12}$ 1,500	$^{30}/_{20}$ 1,500	$^{45}/_{30}$ 1,500	$^{62}/_{42}$ 1,500	$^{81}/_{54}$ 1,500	$^{12}/_8$ 1,500				
5	H		$^{-1}$ -1,000	$^4/_6$ 0,667	$^{13}/_{12}$ 1,083	$^{25}/_{20}$ 1,250	$^{40}/_{30}$ 1,333	$^{58}/_{42}$ 1,381	$^{79}/_{56}$ 1,411	$^{107}/_{72}$ 1,430	$^{12}/_9$ 1,445			
6	I			$^{-2}/_6$ -0,333	$^{71}/_{12}$ 0,583	$^{19}/_{20}$ 0,950	$^{31}/_{30}$ 1,133	$^{52}/_{42}$ 1,238	$^{73}/_{56}$ 1,304	$^{97}/_{72}$ 1,347	$^{124}/_{90}$ 1,378	$^{151}/_{110}$ 1,400		
7	K				0	$^{12}/_{20}$ 0,600	$^{27}/_{30}$ 0,900	$^{45}/_{42}$ 1,071	$^{66}/_{56}$ 1,179	$^{90}/_{72}$ 1,250	$^{117}/_{90}$ 1,300	$^{147}/_{110}$ 1,336	$^{172}/_{132}$ 1,364	
8	L					$^4/_20$ 0,200	$^{19}/_{30}$ 0,633	$^{37}/_{42}$ 0,881	$^{58}/_{56}$ 1,036	$^{83}/_{72}$ 1,139	$^{109}/_{90}$ 1,211	$^{139}/_{110}$ 1,264	$^{172}/_{132}$ 1,303	$^{191}/_{144}$ 1,333

L	Терм	$J = 1/2$	$J = 3/2$	$J = 5/2$	$J = 7/2$	$J = 9/2$	$J = 11/2$	$J = 13/2$	$J = 15/2$	$J = 17/2$	$J = 19/2$	$J = 21/2$	$J = 23/2$	$J = 25/2$
0	S					2,000								
1	P				140/68 2,222	104/80 1,969	20/11 1,818							
2	D			80/33 2,572	132/63 2,095	186/80 1,879	232/113 1,762	22/11 1,692						
3	F		18/13 3,200	78/35 2,228	120/63 1,905	171/80 1,757	240/113 1,678	318/105 1,631	21/13 1,600					
4	G	11/3 4,667	32/13 2,133	62/35 1,772	101/63 1,651	138/80 1,596	224/113 1,567	267/105 1,519	382/135 1,537	26/17 1,529				
5	H	— 6/5 — 2,000	12/15 0,800	12/35 1,200	81/63 1,333	135/80 1,394	201/113 1,426	282/105 1,446	372/135 1,459	171/333 1,468	25/19 1,474			
6	I	— 12/13 — 0,800	18/35 0,514	60/63 0,952	111/80 1,152	150/113 1,259	201/113 1,426	258/105 1,323	318/135 1,365	416/333 1,393	504/380 1,414	30/61 1,428		
7	K		— 10/35 — 0,286	32/63 0,508	86/80 0,869	122/113 1,063	150/113 1,063	226/105 1,179	310/135 1,255	422/333 1,306	536/380 1,344	682/453 1,371	32/23 1,391	
8	L			0 0,000	51/80 0,516	120/113 0,839	188/105 1,015	288/135 1,129	382/135 1,207	504/380 1,263	630/453 1,304	708/575 1,336	31/25 1,360	

ДЕКТЕТЫ
 $S = 9/2$

Значение g			Уровни			Значение g			Уровни		
обыкновен. дробь	десятич. дробь					обыкновен. дробь	десятич. дробь				
"	"	—	—	6I_5	—	"	"	1L_8	—	—	—
$^{19}/_{21}$	0,905	—	—	5K_6	—	$^{73}/_{72}$	1,014	—	3L_8	—	—
$^{51}/_{66}$	0,911	—	—	5L_7	—	$^{57}/_{56}$	1,018	—	3K_7	—	—
$^{11}/_{12}$	0,917	—	—	5G_3	—	$^{53}/_{42}$	1,024	—	3I_6	—	—
$^{19}/_{20}$	0,950	—	—	—	9I_4	$^{31}/_{30}$	1,033	—	5H_5	—	—
$^{27}/_{28}$	0,964	—	—	—	7L_7	$^{29}/_{28}$	1,036	—	—	—	5L_7
$^{41}/_{42}$	0,976	—	—	—	7K_6	$^{25}/_{24}$	1,042	—	5L_8	—	—
1	1,000	1P_1	—	5F_3	7I_5	$^{31}/_{20}$	1,050	—	5G_4	7H_4	—
"	"	1D_2	—	—	—	$^{59}/_{56}$	1,054	—	—	5K_7	—
"	"	1F_3	—	—	—	$^{15}/_{14}$	1,071	—	—	5I_6	—
"	"	1G_4	—	—	—	$^{13}/_{12}$	1,083	—	3F_3	7L_8	9H_3
"	"	1H_5	—	—	—	$^{11}/_{10}$	1,100	—	—	5H_5	—
"	"	1I_6	—	—	—	$^{31}/_{25}$	1,107	—	—	7K_7	—
"	"	1K_7	—	—	—	$^{10}/_9$	1,111	—	3L_9	—	—

Значение g		Уровни				Значение g		Уровни			
обыкновен. дробь	десятич. дробь					обыкновен. дробь	десятич. дробь				
$7^9/_{100}$	1,304	—	—	—	9I_7	$7^9/_{100}$	1,411	—	—	—	9H_7
$4/_{10}$	1,333	—	3D_3	7I_0	3H_6	$10^9/_{17}$	1,429	—	—	—	7G_7
"	"	—	—	—	$^9L_{12}$	$10^{10}/_{12}$	1,430	—	—	—	9H_8
$14^7/_{110}$	1,336	—	—	—	$^9K_{10}$	$13/_{10}$	1,445	—	—	—	9H_0
$7^9/_{100}$	1,339	—	—	7H_7	—	$3/_{12}$	1,500	—	3P_1	5D_1	9G_1
$9^7/_{128}$	1,347	—	—	—	9I_8	"	"	—	3P_2	5D_2	9G_2
$2^7/_{20}$	1,350	—	—	5F_4	—	"	"	—	—	5D_3	9G_3
$1^9/_{11}$	1,364	—	—	—	$^9K_{11}$	"	"	—	—	5D_4	9G_4
$4^1/_{10}$	1,367	—	—	7G_5	—	"	"	—	—	—	9G_5
$1^1/_{15}$	1,375	—	—	7H_8	—	"	"	—	—	—	9G_6
$8^2/_{16}$	1,378	—	—	—	9I_0	"	"	—	—	—	9G_7
$3^9/_{21}$	1,381	—	—	—	9H_6	"	"	—	—	—	9G_8
$7/_{15}$	1,400	—	—	5F_5	$^9I_{10}$	$11/_{17}$	1,571	—	—	—	9F_7
$9^9/_{42}$	1,405	—	—	7G_6	—	$9^7/_{42}$	1,595	—	—	—	9F_6

Значение g		Уровни		Значение g		Уровни	
обыкновен.	десятич.			обыкновен.	десятич.		
дробь	дробь			дробь	дробь		
$9/5$	1,600	—	$7D_5$	$29/20$	1,950	—	$9P_4$
$40/30$	1,633	—	—	2	2,000	—	$7S_2$
$33/20$	1,650	—	$7D_4$	*	*	—	$7D_2$
$5/2$	1,667	—	$5P_3$	$29/12$	2,083	—	$9D_3$
$17/10$	1,700	—	—	$13/6$	2,167	—	$9F_2$
$28/15$	1,734	—	—	$9/4$	2,250	—	$9P_3$
$7/4$	1,750	—	$7P_4$	$7/2$	2,333	—	$7P_2$
*	*	—	$7D_3$	$5/2$	2,500	—	$5P_1$
$9/5$	1,800	—	—	$5/2$	2,667	—	$9D_2$
$11/6$	1,833	—	$5P_2$	3	3,000	—	$7D_1$
$27/20$	1,850	—	—	$7/2$	3,500	—	$9F_1$
$29/12$	1,917	—	$7P_3$				
Термы четной мультиплетности							
—2	—2,000	—	—	$10H_{1/2}$	—	—	$10I_{3/2}$
— $4/3$	—1,333	—	$8G_{1/2}$	—	—	—	$9F_{1/2}$

Значение g		Уровни		Значение g		Уровни	
обыкновен. дробь	десятич. дробь			обыкновен. дробь	десятич. дробь		
$-\frac{2}{5}$	— 0,400	—	$^8H_{3/2}$	$\frac{24}{35}$	0,686	—	$^8H_{5/2}$
$-\frac{2}{7}$	— 0,286	—	—	$\frac{68}{99}$	0,687	—	$^8K_{9/2}$
0	0,000	—	$^6D_{1/2}$	$\frac{102}{143}$	0,713	—	$^8L_{11/2}$
$\frac{14}{63}$	0,222	—	$^8I_{5/2}$	$\frac{9}{11}$	0,727	$^4I_{9/2}$	—
$\frac{2}{7}$	0,286	—	$^6H_{5/2}$	$\frac{19}{13}$	0,769	—	—
$\frac{20}{99}$	0,364	—	—	$\frac{4}{5}$	0,800	$^2D_{3/2}$	$^{10}H_{3/2}$
$\frac{2}{5}$	0,400	—	$^4F_{3/2}$	$\frac{52}{63}$	0,825	—	$^6H_{7/2}$
$\frac{4}{9}$	0,444	—	$^6I_{7/2}$	$\frac{82}{99}$	0,828	—	$^6I_{9/2}$
$\frac{22}{63}$	0,508	—	—	$\frac{129}{143}$	0,830	—	$^8K_{11/2}$
$\frac{18}{63}$	0,514	—	—	$\frac{106}{143}$	0,851	—	$^{10}L_{11/2}$
$\frac{9}{11}$	0,546	—	$^6K_{9/2}$	$\frac{6}{7}$	0,857	$^2F_{5/2}$	—
$\frac{4}{7}$	0,571	—	$^4G_{5/2}$	$\frac{80}{99}$	0,869	—	$^{10}K_{9/2}$
$\frac{8}{13}$	0,615	—	$^8L_{11/2}$	$\frac{8}{9}$	0,889	$^2G_{7/2}$	—
$\frac{2}{3}$	0,667	$^2P_{1/2}$	$^4H_{7/2}$	$\frac{10}{11}$	0,909	$^2H_{9/2}$	—

Значение g		Уровни		Значение g		Уровни	
обыкновен. дробь	десятич. дробь			обыкновен. дробь	десятич. дробь		
$1^2/13$	0,923	$^2I_{11/2}$	—	$2^2/21$	1,048	—	$^8H_{7/2}$
$14/15$	0,933	$^2K_{13/2}$	—	$1^8/17$	1,059	$^2L_{17/2}$	$^8L_{15/2}$
$134/143$	0,937	—	—	$152/143$	1,063	—	$^{10}K_{11/2}$
$16/17$	0,941	$^2L_{15/2}$	—	$19/15$	1,067	$^2K_{15/2}$	$^6F_{3/2}$
$20/21$	0,952	—	—	$100/99$	1,071	—	$^6H_{9/2}$
$185/195$	0,964	$^4K_{13/2}$	—	$14/13$	1,077	$^2I_{13/2}$	—
$240/265$	0,965	$^4L_{15/2}$	—	$318/323$	1,078	—	$^4L_{17/2}$
$128/143$	0,965	$^4I_{11/2}$	—	$212/195$	1,087	—	$^8K_{13/2}$
$32/33$	0,970	—	—	$278/255$	1,090	—	$^4K_{15/2}$
$82/83$	0,984	$^4G_{7/2}$	—	$12/11$	1,091	$^2H_{11/2}$	—
$256/255$	1,004	—	$^6L_{15/2}$	$72/65$	1,108	$^4I_{13/2}$	—
$60/62$	1,015	—	$^6K_{13/2}$	$358/323$	1,108	—	$^6L_{17/2}$
$36/35$	1,029	$^4F_{5/2}$	—	$10/9$	1,111	$^2G_{9/2}$	—
$118/143$	1,035	—	$^6I_{11/2}$	$96/85$	1,129	—	$^8K_{15/2}$
							$^{10}L_{15/2}$

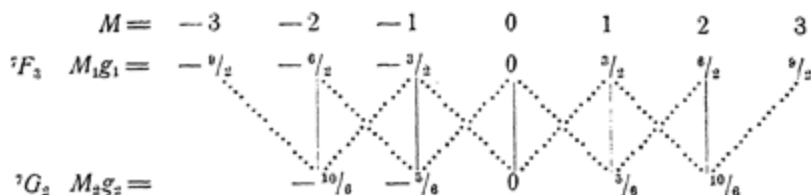
Значение g			Уровни			Значение g		Уровни		
обыкновен. дробь	десятич. дробь					обыкновен. дробь	десятич. дробь			
$162/143$	1,133	—	$4H_{11/2}$	—	$8I_{11/2}$	$390/323$	1,207	—	$6K_{17/2}$	$10L_{17/2}$
$8/7$	1,143	$2F_{7/2}$	—	$6G_{7/2}$	—	$40/23$	1,212	—	—	$8H_{9/2}$
$35/33$	1,152	—	—	—	$10I_{9/2}$	$162/122$	1,218	—	—	$8L_{10/2}$
$372/323$	1,152	—	—	—	$8L_{17/2}$	$10/13$	1,231	—	$4H_{13/2}$	$8I_{13/2}$
$22/19$	1,158	—	$4L_{10/2}$	—	—	$10/21$	1,238	—	$4F_{7/2}$	$6L_{21/2}$
$226/105$	1,159	—	—	$6I_{13/2}$	—	$310/223$	1,239	—	$6I_{15/2}$	—
$119/99$	1,172	—	$4G_{9/2}$	—	—	$401/222$	1,251	—	—	$8K_{17/2}$
$20/17$	1,176	—	$4K_{17/2}$	—	—	$61/51$	1,255	—	—	$10K_{15/2}$
$40/39$	1,179	—	—	—	$10K_{12/2}$	$41/33$	1,257	—	—	$6G_{5/2}$
$472/399$	1,183	—	—	$6L_{19/2}$	—	$180/143$	1,259	—	—	$10I_{11/2}$
$202/125$	1,184	—	—	—	$8K_{19/2}$	$21/19$	1,263	—	$6K_{19/2}$	$10L_{19/2}$
$6/5$	1,200	$2D_{6/2}$	$4D_{5/2}$	—	$10H_{5/2}$	$612/483$	1,267	—	—	$8L_{21/2}$
*	*	—	$4I_{13/2}$	—	—	$14/11$	1,273	—	$4G_{11/2}$	$6G_{9/2}$
$172/143$	1,203	—	—	$6H_{11/2}$	—	$50/30$	1,282	—	—	$6H_{13/2}$

Значение g			Уровни			Значение g		Уровни	
обыкновен. дробь	десятич. дробь					обыкновен. дробь	десятич. дробь		
$22/17$	1,294	—	—	$9I_{17/2}$	$8I_{15/2}$	$119/85$	1,365	—	$10I_{15/2}$
$518/399$	1,298	—	—	—	$8K_{19/2}$	$80/62$	1,365	—	$8G_{7/2}$
$186/143$	1,301	—	—	—	$8H_{11/2}$	$26/19$	1,368	—	$8I_{19/2}$
$30/23$	1,304	—	—	—	$8L_{23/2}$	$48/35$	1,371	$4D_{5/2}$	—
$422/323$	1,306	—	—	—	$10K_{17/2}$	$662/483$	1,371	—	$10K_{21/2}$
$46/33$	1,314	—	—	$9F_{5/2}$	—	$18/13$	1,385	—	—
$86/65$	1,323	—	—	—	$10I_{13/2}$	$118/85$	1,388	—	$8H_{15/2}$
$4/3$	1,333	$2P_{3/2}$	$6F_{9/2}$	$8H_{15/2}$	$8K_{21/2}$	$82/23$	1,391	—	$10K_{23/2}$
$768/575$	1,336	—	—	—	$10L_{23/2}$	$426/323$	1,393	—	$10I_{17/2}$
$437/323$	1,337	—	—	—	$8I_{17/2}$	$46/33$	1,394	—	$10H_{9/2}$
$102/143$	1,343	—	—	$6G_{11/2}$	—	$88/63$	1,397	—	$9F_{7/2}$
$538/399$	1,344	—	—	—	$10K_{19/2}$	$24/17$	1,412	—	$8H_{17/2}$
$88/65$	1,354	—	—	—	$8H_{13/2}$	$188/133$	1,414	—	$10I_{19/2}$
$21/15$	1,360	—	—	—	$10L_{25/2}$	$140/99$	1,414	—	$8G_{9/2}$

Значение g			Уровни			Значение g			Уровни		
обыкновен. дробь	десятич. дробь					обыкновен. дробь	десятич. дробь				
$204/113$	1,426	—	—	—	$^{10}H_{11/2}$	$471/323$	1,468	—	—	—	$^{10}H_{17/2}$
$30/21$	1,428	—	—	—	$^{10}f_{21/2}$	$28/19$	1,474	—	—	—	$^{10}H_{19/2}$
$10/7$	1,429	—	$^4D_{1/2}$	—	—	$28/17$	1,529	—	—	—	$^{10}G_{17/2}$
$142/90$	1,434	—	—	—	—	$202/255$	1,537	—	—	—	$^{10}G_{15/2}$
$200/143$	1,441	—	—	—	$^6F_{9/2}$	$29/13$	1,538	—	—	$^8F_{13/2}$	—
$91/65$	1,446	—	—	—	$^{10}H_{13/2}$	$202/185$	1,549	—	—	—	$^{10}G_{13/2}$
$187/111$	1,455	—	—	—	$^6F_{11/2}$	$222/113$	1,552	—	—	$^8F_{11/2}$	—
$251/183$	1,456	—	—	—	$^8G_{13/2}$	$14/9$	1,556	—	$^6D_{9/2}$	—	—
$124/85$	1,459	—	—	—	$^{10}H_{15/2}$	$224/113$	1,567	—	—	—	$^{10}G_{11/2}$
$32/15$	1,467	—	—	—	$^8G_{15/2}$	$53/33$	1,576	—	—	$^8F_{9/2}$	—

Значение g		Уровни		Значение g		Уровни	
обыкновен. дробь	десятич. дробь			обыкновен. дробь	десятич. дробь		
$100/63$	1,587	—	$^9D_{7/2}$	$26/33$	1,697	—	$^8D_{9/2}$
$158/98$	1,596	—	—	$12/7$	1,714	—	$^9P_{7/2}$
$8/5$	1,600	—	$^4P_{5/2}$	$28/15$	1,733	—	—
$34/21$	1,619	—	—	$38/33$	1,757	—	$^{10}F_{9/2}$
$100/65$	1,631	—	—	$253/143$	1,762	—	$^{10}D_{11/2}$
$18/11$	1,636	—	$^8D_{11/2}$	$82/35$	1,772	—	$^{10}G_{5/2}$
$101/63$	1,651	—	—	$10/6$	1,778	—	$^9P_{9/2}$
$58/35$	1,657	—	$^6D_{5/2}$	$38/21$	1,809	—	$^8D_{7/2}$
$240/143$	1,678	—	—	$20/11$	1,818	—	$^{10}P_{11/2}$
$22/13$	1,692	—	—	$28/15$	1,807	—	$^9D_{3/2}$

Значение g		Значение g		Значение g		Значение g		Уровни	Уровни
обыкновен. дробь	десятич. дробь	обыкновен. дробь	десятич. дробь	обыкновен. дробь	десятич. дробь	обыкновен. дробь	десятич. дробь		
$62/23$	1,879	—	—	—	—	$29/9$	2,222	—	$10P_{7/2}$
$66/25$	1,886	—	—	$6P_{6/2}$	—	$78/35$	2,228	—	$10F_{5/2}$
$40/21$	1,905	—	—	—	—	$10/7$	2,286	—	$8P_{6/2}$
$122/63$	1,937	—	—	$8P_{7/2}$	—	$12/5$	2,400	$6P_{3/2}$	—
$101/50$	1,969	—	—	—	—	$15/7$	2,572	—	$10D_{6/2}$
2	2,000	$2S_{1/2}$	$4S_{1/2}$	$6S_{3/2}$	$8S_{7/2}$	$8/3$	2,667	$4P_{3/2}$	—
*	"	—	—	—	$8F_{3/2}$	$14/5$	2,800	—	$8D_{3/2}$
$72/25$	2,057	—	—	—	$5D_{5/2}$	$16/5$	3,200	—	$10F_{3/2}$
$41/21$	2,095	—	—	—	—	$10/3$	3,333	—	$6D_{1/2}$
$32/13$	2,133	—	—	—	—	4	4,000	—	$8F_{1/2}$
						$14/3$	4,667	—	$10G_{1/2}$



Здесь даны для каждого уровня расщепления в единицах нормального расщепления $\mu_B H$, сплошными линиями указаны переходы $\Delta M = 0$, пунктирными — переходы $\Delta M = \pm 1$. Положения отдельных составляющих относительно первоначальной линии определяются разностями $M_1 g_1 - M_2 g_2$. Для π -составляющих ($\Delta M = 0$) имеем $6/2 - 10/6 = 8/6$, $3/2 - 5/6 = 4/6$, $0 - 0 = 0$ и т. д.; в результате получаем $8/6$, $4/6$, 0 , $-4/6$, $-8/6$.

Для σ -составляющих получаем:

$$17/6, 13/6, 9/6, 5/6, 1/6, -1/6, -5/6, -9/6, -13/6, -17/6.$$

Картина, естественно, получается совершенно симметричная относительно положения первоначальной нерасщепленной линии. Расстояние между соседними составляющими равно, как в случае σ -составляющих, так и в случае π -составляющих, $g_1 - g_2$; в рассматриваемом примере $g_1 - g_2 = 3/2 - 5/6 = \frac{4}{6} = \frac{2}{3}$.

Полученные результаты обычно записывают следующим образом, указывая лишь половину составляющих,

$$\frac{(0) (4) (8) 1 \ 5 \ 9 \ 13 \ 17}{6},$$

где в скобки взяты π -составляющие, отсутствующие при продольном наблюдении. Знаменатель в подобной формуле (знаменатель Рунге) есть наименьшее общее кратное знаменателей множителей Ландэ g_1 и g_2 , в нашем примере он равен 6. В десятичных дробях наша формула запишется в виде:

$$(0) (0,667) (1,333) 0,167 \ 0,833 \ 1,500 \ 2,167 \ 2,833.$$

Теперь мы займемся вопросом об интенсивностях различных составляющих. Согласно квантовой механике, относительные интенсивности составляющих имеют значения, приведенные в табл. 35 (стр. 90)¹.

Как мы видим, при продольном наблюдении интенсивность σ -составляющих вдвое больше, чем при поперечном наблюдении (в направлении, перпендикулярном полю). Интенсивности симметрично расположенных составляющих, как нетрудно убедиться, одинаковы (формулы не изменяются, если вместо перехода $M \rightarrow M - 1$ взять $-M \rightarrow -M + 1$, а вместо $M \rightarrow M$ взять $-M \rightarrow -M$).

Относительные интенсивности не зависят от типа связи, и поэтому должны сохраняться, даже когда схема связи Ресселя-Саундерса является совершенно неприменимой. При этом изменяются, однако, сами множители g , и поэтому картина расщепления будет иная.

¹ E. Condon and G. Shortley, The Theory of Atomic Spectra, стр. 386.
ЗБ "Научное наследие России"

Согласно табл. 35 легко определить относительные интенсивности составляющих для конкретных случаев. В рассмотренном примере перехода ${}^7F_3 \rightarrow {}^7G_2$ мы получаем при поперечном наблюдении следующие относительные интенсивности

$$(0) \quad (0,667) \quad (1,333) \quad 0,167 \quad 0,833 \quad 1,500 \quad 2,617 \quad 2,833$$

$$18 \quad 16 \quad 10 \quad 1 \quad 3 \quad 6 \quad 10 \quad 15$$

Таким образом из π -составляющих наиболее интенсивна центральная, а из σ -составляющих — крайние.

В табл. 36 мы приводим относительные интенсивности при поперечном наблюдении для различных переходов.

ТАБЛИЦА 35

Относительные интенсивности составляющих в эффекте Зеемана

При поперечном наблюдении		
Переходы	$J \rightarrow J-1$	$J \rightarrow J$
$M \rightarrow M-1$	$\frac{1}{4} (J+M) (J+M-1)$	$\frac{1}{4} (J+M) (J-M+1)$
$M \rightarrow M$	$(J+M) (J-M)$	M^2
$M \rightarrow M+1$	$\frac{1}{4} (J-M) (J-M-1)$	$\frac{1}{4} (J-M) (J+M+1)$
При продольном наблюдении		
Переходы	$J \rightarrow J-1$	$J \rightarrow J$
$M \rightarrow M-1$	$\frac{1}{2} (J+M) (J+M-1)$	$\frac{1}{2} (J+M) (J-M+1)$
$M \rightarrow M$	0	0
$M \rightarrow M+1$	$\frac{1}{2} (J-M) (J-M-1)$	$\frac{1}{2} (J-M) (J+M+1)$

Обратим внимание на то, что при переходах $J \rightarrow J$ наиболее интенсивны π -составляющие, соответствующие максимальному $|M|$ ($|M| = J$), и σ -составляющие, соответствующие минимальному $|M|$ (переходы $M=0 \rightarrow M=-1$ и $M=1 \rightarrow M=0$ или $M=\frac{1}{2} \rightarrow M=-\frac{1}{2}$). Наоборот, при переходах $J \rightarrow J-1$ наиболее интенсивны π -составляющие, соответствующие минимальному $|M|$ (переход $M=0 \rightarrow M=0$ или $M=\pm \frac{1}{2} \rightarrow M=\pm \frac{1}{2}$) и σ -составляющие, соответствующие макси-

Относительные интенсивности составляющих для различных переходов (поперечное наблюдение)

Целые значения J											
Переходы $J \rightarrow J-1$											
$J \rightarrow J-1$	Переходы $M \rightarrow M$ (π -составляющие)										
	$M=9$	8	7	6	5	4	3	2	1	0	
$1 \rightarrow 0$										2	
$2 \rightarrow 1$									6	8	
$3 \rightarrow 2$								10	16	18	
$4 \rightarrow 3$							14	24	30	32	
$5 \rightarrow 4$						18	32	42	48	50	
$6 \rightarrow 5$					22	40	54	64	70	72	
$7 \rightarrow 6$				26	48	66	80	90	96	98	
$8 \rightarrow 7$			30	56	78	96	110	120	126	128	
$9 \rightarrow 8$		34	64	90	112	130	144	154	160	162	
$10 \rightarrow 9$	38	72	102	128	150	168	182	192	198	200	

Целые значения J																				
Переходы $J \rightarrow J-1$																				
$J \rightarrow J-1$	Переходы $M \rightarrow M-1$ (в-составляющие)																			
	$M=10$ $M-1=9$	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9
$1 \rightarrow 0$										1										
$2 \rightarrow 1$									6	3	1									
$3 \rightarrow 2$								15	10	6	3	1								
$4 \rightarrow 3$							28	21	15	10	6	3	1							
$5 \rightarrow 4$						45	36	28	21	15	10	6	3	1						
$6 \rightarrow 5$					66	55	45	36	28	21	15	10	6	3	1					
$7 \rightarrow 6$				91	78	66	55	45	36	28	21	15	10	6	3	1				
$8 \rightarrow 7$			120	105	91	78	66	55	45	36	28	21	15	10	6	3	1			
$9 \rightarrow 8$		153	136	120	105	91	78	66	55	45	36	28	21	15	10	6	3	1		
$10 \rightarrow 9$	190	171	153	136	120	105	91	78	66	55	45	36	28	21	15	10	6	3	1	

Целые значения J											
Переходы $J \rightarrow J$											
$J \rightarrow J$	Переходы $M \rightarrow M$ (π -составляющие)										
	$M=10$	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
$0 \rightarrow 0$											0
$1 \rightarrow 1$										2	0
$2 \rightarrow 2$									8	2	0
$3 \rightarrow 3$								18	8	2	0
$4 \rightarrow 4$							32	18	8	2	0
$5 \rightarrow 5$						50	32	18	8	2	0
$6 \rightarrow 6$					72	50	32	18	8	2	0
$7 \rightarrow 7$				98	72	50	32	18	8	2	0
$8 \rightarrow 8$			128	98	72	50	32	18	8	2	0
$9 \rightarrow 9$		162	128	98	72	50	32	18	8	2	0
$10 \rightarrow 10$	200	162	128	98	72	50	32	18	8	2	0

Целые значения J Переходы $J \rightarrow J$ Переходы $M \rightarrow M-1$ (составляющие)

$J \rightarrow J$	$M = 10$ $M-1 = 9$	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9	-10
1 → 1										1	1										
2 → 2									2	3	3	2									
3 → 3								3	5	6	6	5	3								
4 → 4							4	7	9	10	10	9	7	4							
5 → 5						5	9	12	14	15	15	14	12	9	5						
6 → 6					6	11	15	18	20	21	21	20	18	15	11	6					
7 → 7				7	13	18	22	25	27	28	28	27	25	22	18	13	7				
8 → 8			8	15	21	26	30	33	35	36	36	35	33	30	26	21	15	8			
9 → 9		9	17	24	30	35	39	42	44	45	45	44	42	39	35	30	24	17	9		
10 → 10	10	19	27	34	40	45	49	52	54	55	55	54	52	49	45	40	34	27	19	10	

Полученные значения J Переходы $J \rightarrow J-1$ Переходы $M \rightarrow M$ (π -составляющие)

$J \rightarrow J-1$	$M = 10/2$	$17/2$	$15/2$	$13/2$	$11/2$	$9/2$	$7/2$	$5/2$	$3/2$	$1/2$
$3/2 \rightarrow 1/2$										4
$5/2 \rightarrow 3/2$									8	12
$7/2 \rightarrow 5/2$							12		20	24
$9/2 \rightarrow 7/2$							16	28	36	40
$11/2 \rightarrow 9/2$						20	36	48	56	60
$13/2 \rightarrow 11/2$					24	44	60	72	80	84
$15/2 \rightarrow 13/2$				28	52	72	88	100	108	112
$17/2 \rightarrow 15/2$			32	60	84	104	120	132	140	144
$19/2 \rightarrow 17/2$		36	68	96	120	140	156	168	176	180
$21/2 \rightarrow 19/2$	40	76	108	136	160	180	196	208	216	220

Полуцелые значения J

Переходы J → J - 1

Переходы M → M - 1 (с-составляющие)

J → J - 1	M = 21/2 M - 1 = 19/2	19/2 17/2	17/2 15/2	15/2 13/2	13/2 11/2	11/2 9/2	9/2 7/2	7/2 5/2	5/2 3/2	3/2 1/2	1/2 -1/2	-1/2 -3/2	-3/2 -5/2	-5/2 -7/2	-7/2 -9/2	-9/2 -11/2	-11/2 -13/2	-13/2 -15/2	-15/2 -17/2	-17/2 -19/2
3/2 → 1/2										3	1									
5/2 → 3/2									10	6	3	1								
7/2 → 5/2								21	15	10	6	3	1							
9/2 → 7/2							36	28	21	15	10	6	3	1						
11/2 → 9/2						55	45	36	28	21	15	10	6	3	1					
13/2 → 11/2					78	66	55	45	36	28	21	15	10	6	3	1				
15/2 → 13/2				105	91	78	66	55	45	36	28	21	15	10	6	3	1			
17/2 → 15/2			136	120	105	91	78	66	55	45	36	28	21	15	10	6	3	1		
19/2 → 17/2		171	153	136	120	105	91	78	66	55	45	36	28	21	15	10	6	3	1	
21/2 → 19/2	210	190	171	153	136	120	105	91	78	66	55	45	36	28	21	15	10	6	3	1

Получаемые значения J													
Переходы $J \rightarrow J$													
Переходы $M \rightarrow M$ (π -составляющие)													
$J \rightarrow J$	$M = 21/2$	$19/2$	$17/2$	$15/2$	$13/2$	$11/2$	$9/2$	$7/2$	$5/2$	$3/2$	$1/2$		
$1/2 \rightarrow 1/2$													0,5
$3/2 \rightarrow 3/2$										4,5			0,5
$5/2 \rightarrow 5/2$									12,5	4,5			0,5
$7/2 \rightarrow 7/2$								24,5	12,5	4,5			0,5
$9/2 \rightarrow 9/2$							40,5	24,5	12,5	4,5			0,5
$11/2 \rightarrow 11/2$						60,5	40,5	24,5	12,5	4,5			0,5
$13/2 \rightarrow 13/2$					84,5	60,5	40,5	24,5	12,5	4,5			0,5
$15/2 \rightarrow 15/2$				112,5	84,5	60,5	40,5	24,5	12,5	4,5			0,5
$17/2 \rightarrow 17/2$			144,5	112,5	84,5	60,5	40,5	24,5	12,5	4,5			0,5
$19/2 \rightarrow 19/2$		180,5	144,5	112,5	84,5	60,5	40,5	24,5	12,5	4,5			0,5
$21/2 \rightarrow 21/2$	220,5	180,5	144,5	112,5	84,5	60,5	40,5	24,5	12,5	4,5			0,5

Получаемые значения J Переходы $J \rightarrow J$ Переходы $M \rightarrow M-1$ (с-оставляющие)

$J \rightarrow J$	$M = \frac{21}{2}$ $M = \frac{19}{2}$	$\frac{19}{2}$ $\frac{17}{2}$	$\frac{17}{2}$ $\frac{15}{2}$	$\frac{15}{2}$ $\frac{13}{2}$	$\frac{13}{2}$ $\frac{11}{2}$	$\frac{11}{2}$ $\frac{9}{2}$	$\frac{9}{2}$ $\frac{7}{2}$	$\frac{7}{2}$ $\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$ $\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$ $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$ $-\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2}$ $-\frac{5}{2}$	$-\frac{5}{2}$ $-\frac{7}{2}$	$-\frac{7}{2}$ $-\frac{9}{2}$	$-\frac{9}{2}$ $-\frac{11}{2}$	$-\frac{11}{2}$ $-\frac{13}{2}$	$-\frac{13}{2}$ $-\frac{15}{2}$	$-\frac{15}{2}$ $-\frac{17}{2}$	$-\frac{17}{2}$ $-\frac{19}{2}$	$-\frac{19}{2}$ $-\frac{21}{2}$
$\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$										0,5											
$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$										1,5	2	1,5									
$\frac{5}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$									2,5	4	4,5	4	2,5								
$\frac{7}{2} \rightarrow \frac{7}{2}$								3,5	6	7,5	8	7,5	6	3,5							
$\frac{9}{2} \rightarrow \frac{9}{2}$							4,5	8	10,5	12	12,5	12	10,5	8	4,5						
$\frac{11}{2} \rightarrow \frac{11}{2}$						5,5	10	13,5	16	17,5	18	17,5	16	13,5	10	5,5					
$\frac{13}{2} \rightarrow \frac{13}{2}$					6,5	12	16,5	20	22,5	24	24,5	24	22,5	20	16,5	12	6,5				
$\frac{15}{2} \rightarrow \frac{15}{2}$				7,5	14	19,5	24	27,5	30	31,5	32	31,5	30	27,5	24	19,5	14	7,5			
$\frac{17}{2} \rightarrow \frac{17}{2}$			8,5	16	22,5	28	32,5	36	38,5	40	40,5	40	38,5	36	32,5	28	22,5	16	8,5		
$\frac{19}{2} \rightarrow \frac{19}{2}$		9,5	18	25,5	32	37,5	42	45,5	48	49,5	50	49,5	48	45,5	42	37,5	32	25,5	18	9,5	
$\frac{21}{2} \rightarrow \frac{21}{2}$	10,5	20	28,5	36	42,5	48	52,5	56	58,5	60	60,5	60	58,5	56	52,5	48	42,5	36	28,5	20	10,5

мальному M ($M=J \rightarrow M=J-1$). В табл. 36 наибольшие интенсивности выделены жирным шрифтом.

Зеемановские расщепления по своему виду бывают весьма разнообразны, в зависимости от разности значений g_1 и g_2 . При этом для переходов $J \rightarrow J$ и $J \rightarrow J-1$ получается, как мы только что видели, различное распределение интенсивностей. В следующем параграфе мы последовательно разберем различные возможные типы зеемановских расщеплений.

§ 9. ТИПЫ ЗЕЕМАНОВСКИХ РАСЩЕПЛЕНИЙ

Мы сперва рассмотрим переходы $J \rightarrow J-1$. Различные типы зеемановских расщеплений мы получим, постепенно изменяя соотношение множителей Ландэ для комбинирующих уровней. При этом будут осуществляться следующие основные случаи.¹

1. Множители Ландэ для обоих уровней одинаковы:

$g_J = g_{J-1} = g$. Расщепления обоих уровней одинаковы. Все π -составляющие совпадают друг с другом и все σ -составляющие — друг с другом. Получается зеемановский триплет с расщеплением g (в единицах $\mu_0 H$). Примером могут служить септетные термы F , для которых для всех уровней $g = \frac{3}{2} = 1,500$ независимо от J . При переходах ${}^7F_0 - {}^7F_1$, ${}^7F_1 - {}^7F_2$ и т. д. получаются зеемановские триплеты с расщеплением $1,5 \mu_0 H$ (рис. 12, а).

2. Множители Ландэ для комбинирующих уровней мало отличаются. В этом случае расстояния соседних π -составляющих и расстояния соседних σ -составляющих малы и получается картина расщепления, схожая с триплетом, но только вместо каждой составляющей триплетта получается группа близко расположенных равноотстоящих линий. Таким образом, получается центральная группа π -составляющих и две симметрично расположенные группы σ -составляющих. Внутри каждой группы будет иметься определенное распределение интенсивностей. Интенсивность π -составляющих будет спадать от середины группы к краям. Распределение интенсивностей σ -составляющих будет различным, в зависимости от того, имеет место $g_J > g_{J-1}$ или, наоборот, $g_J < g_{J-1}$. В первом случае ($g_J > g_{J-1}$, так называемый тип А) разность $\Delta g = g_J - g_{J-1}$ положительна и составляющие с наибольшими M будут расположены снаружи, а они являются, согласно табл. 35 и 36, наиболее интенсивными. Интенсивность σ -составляющих будет, таким образом, спадать от краев картины расщепления к середине. Во втором случае ($g_J < g_{J-1}$, так называемый тип С) наружные составляющие будут соответствовать наименьшим M и интенсивность будет спадать от середины к краям. На рис. 12, б и 12, в приведены типичные примеры. Для перехода ${}^7F_6 - {}^7G_3$ имеем $g({}^7F_6) = 1,500$, $g({}^7G_3) = 1,367$, осуществляется первая возможность, для перехода ${}^7G_3 - {}^7F_4$, $g({}^7G_3) = 1,367$, $g({}^7F_4) = 1,500$, осуществляется вторая возможность. На рис. 12 π -составляющие изображены черточками, направленными вверх, σ -составляющие —

черточками, направленными вниз. Длина черточек соответствует относительной интенсивности линий.

3. Множители Ландэ для комбинирующих уровней сильно отличаются. При этих условиях получаются значительные интервалы между составляющими, причем, при достаточно большой разности $g_J - g_{J-1}$,

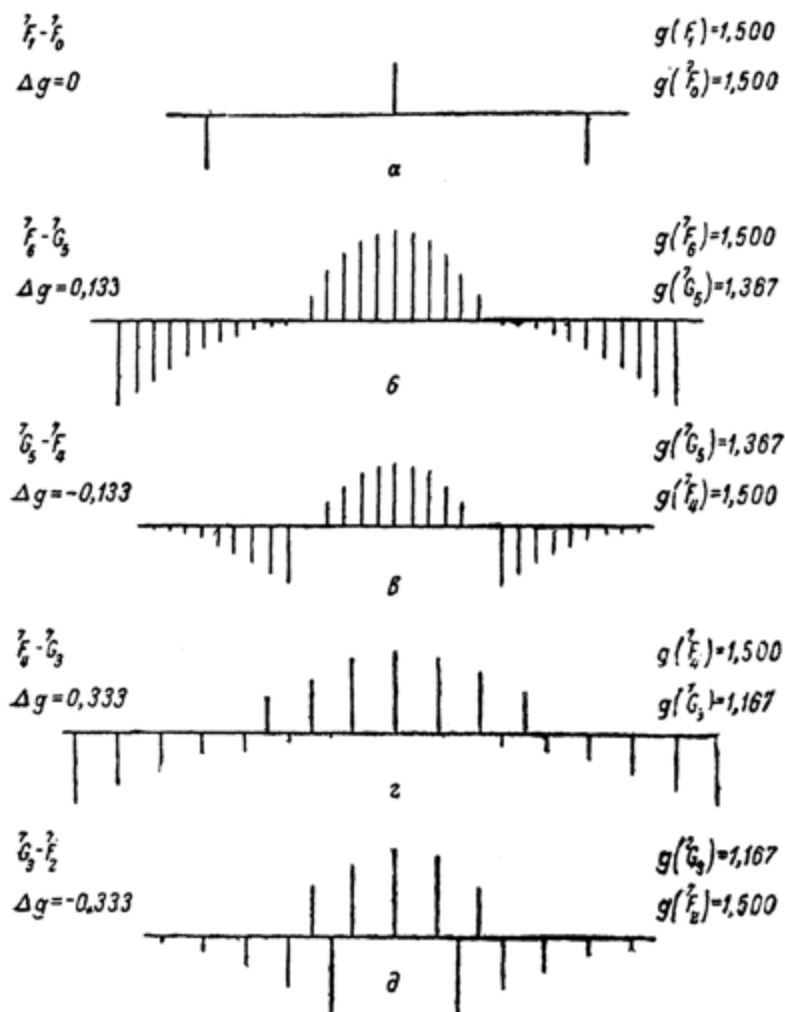


Рис. 12. Типы зеемановских расщеплений при различном $\Delta g = g_J - g_{J-1}$ для переходов $J \rightarrow J-1$.

ранее. отдельные группы σ -составляющих начинают перекрываться. В отношении интенсивностей остается справедливым сказанное выше. При $g_J > g_{J-1}$ (тип А) спадание интенсивностей σ -составляющих происходит от края к середине, при $g_J < g_{J-1}$ (тип С) — в обратном направлении. При наложении обеих групп σ -составляющих может случиться, что будут совпадать отдельные составляющие правой и левой групп; в этом случае распределение интенсивностей получатся аномальное.

На рис. 12, *г*, *д*, *е*, *ж*, *з*, *и* приведены типичные примеры расщеплений для обоих случаев распределения интенсивностей ($g_J > g_{J-1}$ и $g_J < g_{J-1}$).

Теперь мы рассмотрим переходы типа $J \rightarrow J$. И для этих переходов получаются различные картины расщепления в зависимости от величины $\Delta g = g_1 - g_2$. При $\Delta g = 0$ получится опять триплет с расщеплением $\mu_0 H g$ (случай 1), при малом Δg — три тесные группы соста-

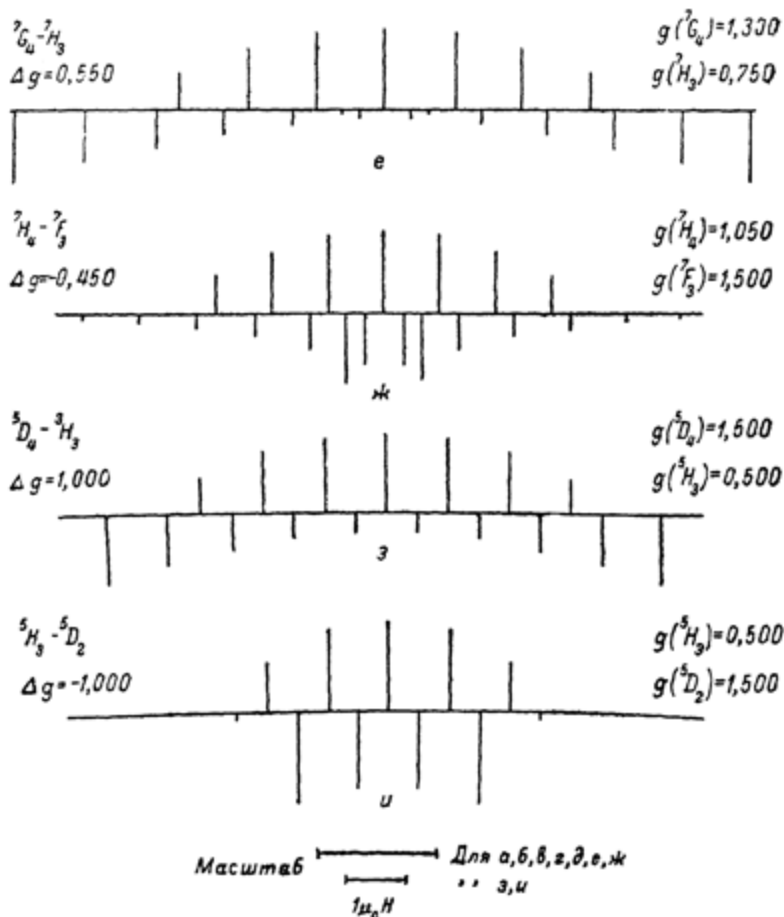


Рис. 12. (Продолжение.)

вляющих, напоминающие еще триплет (случай. 2) и, наконец, при большом Δg — группы далеко отстоящих составляющих с перекрытием, в предельном случае, правой и левой групп σ -составляющих (случай 3). Однако, распределение интенсивностей будет теперь иное. Интенсивность π -составляющих будет возрастать от середины к краям, а интенсивность σ -составляющих будет иметь максимум для средних составляющих обеих групп и будет спадать симметрично к краям и к середине картины расщепления; получается так называемый тип *B* расщепления.

На рис. 13 приведены типичные расщепления для различных случаев (a — для случая 1, b — для случая 2, $в, з, д$ — для случая 3). Для последних двух картин расщепления мы имеем уже перекрытие пра-

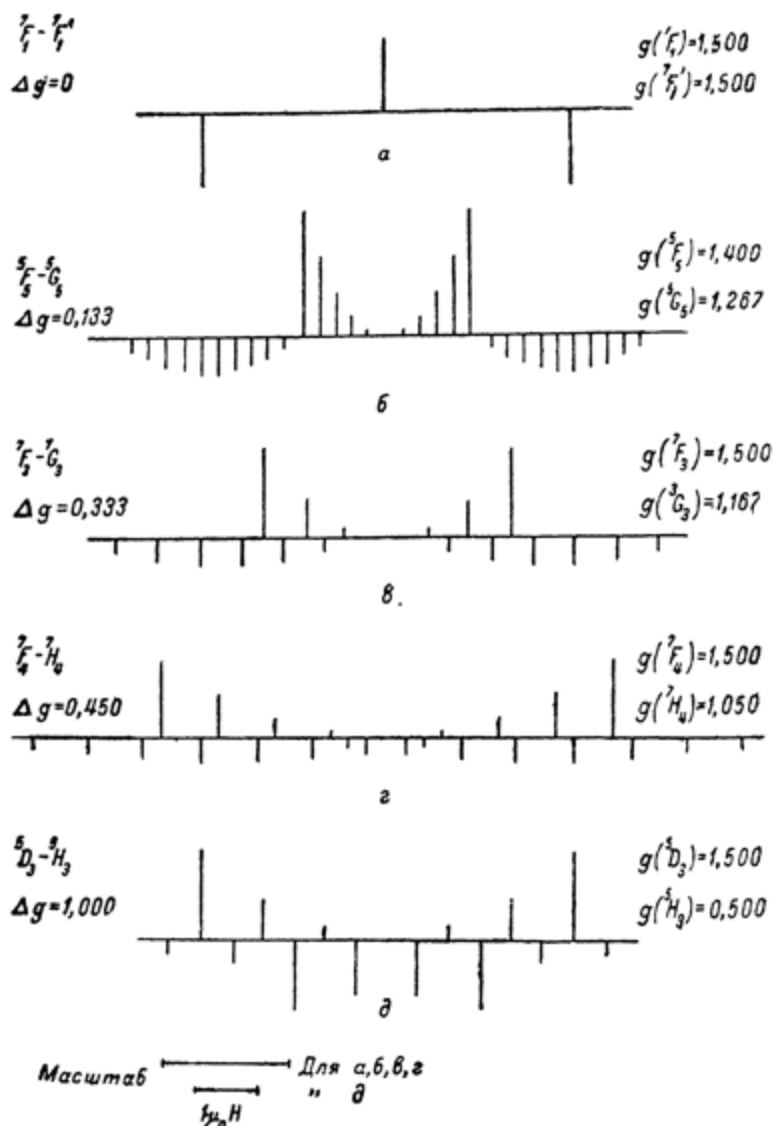


Рис. 13. Типы зеемановских расщеплений при различном $\Delta g = g_J - g'_J$ для переходов $J \rightarrow J$.

вой и левой групп σ -составляющих. Как мы видим, картины расщепления бывают весьма разнообразны. Особенно характерным является различное распределение интенсивностей в различных случаях (типы A и C при переходах $J \rightarrow J-1$, тип B при переходах $J \rightarrow J$). Весьма часто не удается полностью разрешить на опыте отдельных составляю-

щих, особенно когда Δg мало, однако уже по характеру картины расщепления можно сделать ряд заключений о свойствах комбинирующих уровней, поскольку теоретически известно, какую картину расщепления можно ожидать при комбинации заданных уровней.

По экспериментально полученной картине расщепления можно легко определить значения J и g для комбинирующих уровней. Прежде всего, из распределения интенсивностей, даже если составляющие отдельных групп плохо разрешены (случай 2), сразу видно, имеют ли комбинирующие уровни одинаковые J или разные, и, в последнем случае, какой из уровней имеет большее g (уровень J или уровень $J-1$). Величина J определяется непосредственно из числа составляющих. Число σ -составляющих для переходов $J \rightarrow J$ равно $2J$, а число π -составляющих в каждой группе $2J$ для целых J и $2J+1$ для полуцелых J (с учетом запрета $0 \rightarrow 0$). Для переходов $J \rightarrow J-1$ как общее число π -составляющих, так и число σ -составляющих в каждой группе равно $2J-1$. Расстояние e соседних составляющих дает разность значений g для комбинирующих уровней. Наконец, абсолютное значение g определяется по общей ширине картины расщепления; обычно берется расстояние f наиболее интенсивных σ -составляющих левой и правой групп, как наиболее легко измеримая величина. В случае неполного разрешения обычно измеряют расстояние между центрами тяжестей отдельных групп составляющих.¹ В случае сильно диффузных максимумов выгоднее измерять расстояние внешних краев максимумов.² Таким образом, мы можем получить значения J и g для комбинирующих уровней. Отсюда для случая связи Ресселя-Саундерса можно, пользуясь табл. 34, определить значения L и S . Для других типов связи значения g будут иные. По отклонению наблюдаемых значений g от теоретических, вычисленных для случая связи Ресселя-Саундерса, можно судить о ее степени применимости. В связи с этим представляет значительный интерес изучение хода g при переходе от одного типа связи к другому для конфигураций, содержащих f -электроны, аналогично тому, как это было сделано для конфигураций благородных газов.³

§ 10. ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ РАСПОЛОЖЕНИЕ УРОВНЕЙ

До сих пор мы занимались чистой систематикой, интересуясь только числом уровней и их квантовыми числами.⁴ Теперь нам необходимо рассмотреть вопрос о взаимном расположении уровней, т. е. вопрос об относительной энергии различных состояний атома.

В случае связи Ресселя-Саундерса имеется определенная зависимость расположения термов от их мультиплетности и от величины орбитального момента количества движения, т. е. от квантовых чисел S и L . Эта зависимость обуславливается электростатическим взаимодействием

¹ A. Shenstone and H. Blair, Phil. Mag. 8, 765, 1929.

² Ф. М. Герасимов, Ж. Э. Т. Ф., 9, 1036, 1939.

³ J. Green, Phys. Rev. 52, 736, 1937.

⁴ При этом мы оставили в стороне вопрос о сверхтонкой структуре спектров редких земель, который хотя и весьма интересен, однако не стоит в непосредственной связи с систематикой этих спектров.

электронов в атоме.¹ Для конфигураций, состоящих из эквивалентных электронов, вообще говоря, термы лежат тем глубже, чем больше S , а при заданном S тем глубже, чем больше L . Это эмпирическое правило лишь грубо приближенное и дает только общий характер расположения термов. Она до некоторой степени подтверждается расчетами по методу Слейтера для различных конфигураций. Весьма большое значение имеет более частное эмпирическое правило, данное Гундом:² самый глубокий терм, возникающий из заданной конфигурации, обладает наибольшей мультиплетностью и наибольшим возможным, при заданной мультиплетности, значением L . Расчеты по методу Слейтера для конкретных случаев полностью подтверждают это правило.³

Согласно правилу Гунда, наиболее глубокими термами для конфигураций, состоящих из эквивалентных электронов, будут приведенные в табл. 37.

ТАБЛИЦА 37

Основные термы конфигураций, состоящих из эквивалентных электронов

Конфигурация	p p^5	p^2 p^4	p^3	d d^9	d^2 d^8	d^3 d^7	d^4 d^6	d^5
Основной терм	2P	3P	4S	2D	3F	4F	5D	6S
Конфигурация	f f^{13}	f^2 f^{12}	f^3 f^{11}	f^4 f^{10}	f^5 f^9	f^6 f^8	f^7	
Основной терм	2F	3H	4I	5I	6H	7F	8S	

Сравнение с опытом показывает, что правило Гунда полностью оправдывается для нормальных конфигураций атомов, имеющих недостроенные p - и d -оболочки. Примером могут служить Mn, Fe, Co, Ni, основные термы для которых мы приводим в табл. 38.

ТАБЛИЦА 38

Основные термы элементов с недостроенными d -оболочками

Элемент	Mn	Fe	Co	Ni
Нормальная конфигурация	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$
Основной терм	6S	5D	4F	3F

¹ Здесь идет речь, разумеется, о полном электростатическом взаимодействии, включающем и так называемое „обменное взаимодействие“.

² F. Hund, Linienspektren, Berlin, 1927, стр. 124.

³ E. Condon and G. Shortley, The Theory of Atomic Spectra, там же ссылки на литературу.

Возвращаясь к рассмотрению табл. 37, отметим, что правило Гунда проявляется наиболее резко, когда имеется только один терм наибольшей мультиплетности, т. е. когда при наибольшем S возможно только одно значение L . В этом случае соответствующий терм лежит особенно глубоко по сравнению с остальными термами данной конфигурации. Например, для железа основной терм $3d^6 4s^2 {}^5D$ лежит на $20\,000\text{ см}^{-1}$ глубже следующего терма, возникающего из той же конфигурации, $3d^6 4s^2 {}^3F$.¹ В табл. 37 термы, являющиеся единственными термами данной мультиплетности, возникающими из заданной конфигурации, выделены жирным шрифтом. Для оболочек, состоящих из эквивалентных электронов, следует ожидать, что в случае конфигураций f^6 и f^8 будет иметься очень глубокий терм 7F , состоящий из семи уровней, а в случае конфигурации f^7 — очень глубокий уровень ${}^8S_{7/2}$.

В тех случаях, когда мы имеем смешанные конфигурации, содержащие помимо эквивалентных электронов данного рода и другие электроны (см. § 7), термы также, вообще говоря, будут лежать тем глубже, чем больше S , а среди термов наибольшей мультиплетности глубже всего будет лежать терм с наибольшим L . Таким образом, правило Гунда будет справедливо и в этих случаях.

Для определения порядка термов целесообразно поступать следующим образом. Как известно, при прибавлении к конфигурации, состоящей из эквивалентных электронов, иного электрона, из заданного терма возникают термы с мультиплетностью, на единицу большей и на единицу меньшей; первые будут лежать, как правило, глубже.

Например для железа из наиболее глубокого терма 4F конфигурации d^7 при прибавлении электрона $4p$ возникают термы

$${}^3D {}^3F {}^3G \text{ и } {}^5D {}^5F {}^5G,$$

порядок которых оказывается следующим:

$${}^5D {}^5F {}^5G {}^3G {}^3F {}^3D,$$

т. е. квинтетные термы лежат, действительно, глубже триплетных. Среди квинтетных термов, однако, наиболее глубокий не обладает наибольшим L , и, таким образом, нарушается правило Гунда.

Другим примером является конфигурация $3d^4 4s 4p$ хрома. Наиболее глубоким термом конфигурации $3d^4$ является, согласно табл. 37, терм 5D . Из него при прибавлении s -электрона получаются термы 6D и 4D , первый из которых должен лежать глубже. Из терма 6D возникают при прибавлении p -электрона термы 7FDP и 3FDP , а из терма 4D термы 5FDP и 3FDP . Действительный порядок термов следующий:

$$\frac{{}^7F {}^7D {}^7P {}^3P {}^3F {}^3D}{3d^4 4s ({}^6D) 4p} \quad \frac{{}^3P {}^3D {}^3F {}^3P {}^3D}{3d^4 4s ({}^4D) 4p}.$$

Мы видим, что полного согласия с ожидаемым расположением нет, однако септетные термы лежат, действительно, глубже всего, для них соблюдается даже порядок значений L и правило Гунда выполняется, — наиболее глубоким является терм 7F .

¹ R. Bacher and S. Goudsmit, Atomic Energy States, 1932.

Общие выводы, которые можно сделать о расположении термов, возникающих из заданной конфигурации, на основании экспериментальных данных и расчетов, произведенных для конкретных случаев, следующие.

1. Расположение термов определяется, прежде всего, их мультиплетностью. Чем больше мультиплетность, тем глубже лежат термы. Это правило в основном оправдывается.

2. Среди термов заданной мультиплетности термы лежат тем глубже, чем больше L . Это правило имеет ограниченную применимость.

3. Наиболее глубоким термом является терм с наибольшей мультиплетностью и наибольшим L , возможным при заданной мультиплетности (правило Гунда). Это правило полностью оправдывается для конфигураций, состоящих лишь из эквивалентных электронов, но не всегда применимо для смешанных конфигураций.

Приведенные правила могут принести значительную пользу при анализе спектров. Наиболее существенным является их применение к глубоким термам, возникающим из заданной конфигурации.

Теперь мы перейдем к вопросу о мультиплетном расщеплении терма с заданными квантовыми числами L и S .¹ Это расщепление, как мы уже отмечали выше (стр. 35), обуславливается магнитными взаимодействиями спиновых и орбитальных моментов количества движения. Взаимодействие спиновых моментов с орбитальными состоит из двух частей — из суммы взаимодействий w_i орбитального момента каждого электрона с его же спиновым моментом и из суммы взаимодействий w_{ik} орбитального момента одного, i -го, электрона со спиновым моментом другого, k -го, электрона. Таким образом, полная энергия взаимодействия будет

$$W = \sum_i w_i + \sum_{ik} w_{ik}. \quad (49)$$

Порядок величины отдельных членов в обеих суммах разный. А именно, взаимодействие w_i по порядку величины в Z раз больше, чем взаимодействие w_{ik} (Z — заряд ядра, в поле которого двигаются электроны). С другой стороны, число членов во второй сумме много больше, а именно, для нейтрального атома равно $Z \frac{(Z-1)}{2}$, тогда как число членов в первой сумме равно Z . Поэтому, вообще говоря, обе суммы в (49) должны быть одинакового порядка величины, если не делать предположений о взаимной компенсации отдельных членов во второй сумме.

Мы, однако, положим для простоты, что сумма „перекрестных“ взаимодействий разных электронов мала, и тогда получим просто

$$W = \sum_i w_i. \quad (50)$$

Это соответствует физически предположению о взаимной компенсации перекрестных взаимодействий, т. е. отдельных членов в сумме $\sum_{ik} w_{ik}$.

¹ E. Condon and G. Shortley, The Theory of Atomic Spectra, стр. 193.
ЗБ «Научное наследие России»

что хотя и правдоподобно, но до настоящего времени не обосновано достаточно убедительным образом.

Если исходить из (50), то для случая связи Ресселя-Саундерса для каждого уровня с некоторым J при заданных L и S получится, путем усреднения магнитного взаимодействия W , считаемого малым возмущением, добавочная энергия, равная:

$$E_J(L, S) = (L, S, J | W | L, S, J) = \\ = \zeta(S, L) \frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2}, \quad (51)$$

где множитель $\zeta(S, L)$, не зависящий от J , определяет абсолютную величину добавочной энергии, следовательно, мультиплетного расщепления. Расстояние соседних уровней $J+1$ и J при заданных L и S будет

$$\Delta w_{J, J+1} = w_{J+1} - w_J = \frac{1}{2} \zeta(S, L) [(J+1)(J+2) - J(J+1)] = \\ = \frac{1}{2} \zeta(S, L) (2J+2) = \zeta(S, L) (J+1), \quad (52)$$

т. е. пропорционально большему внутреннему квантовому числу. Мы получаем так называемое правило интервалов. Общая ширина мультиплета, т. е. расстояние между уровнями $J=L+S$ и $J=|L-S|$, будет равна, как легко показать:

$$\left. \begin{aligned} S(2L+1)\zeta(S, L) & \text{ при } L \geq S \\ L(2S+1)\zeta(S, L) & \text{ при } L \leq S \end{aligned} \right\} \quad (53)$$

Интенсивности составляющих мультиплета определяются по формулам, которые могут быть получены в общем виде¹ для переходов с $\Delta S=0$ и $\Delta J=0, \pm 1$. Наибольшей интенсивностью обладают линии, соответствующие переходам между уровнями с наибольшим J . Для переходов $L \rightarrow L$ наиболее интенсивны составляющие $J \rightarrow J$, для переходов $L \rightarrow L-1$ — составляющие $J \rightarrow J-1$, затем идут составляющие $J \rightarrow J$ и слабее всего составляющие $J \rightarrow J+1$. Для редких земель, однако, даже в случаях, когда энергетическое расположение термов близко к рессель-саундеровскому, распределение интенсивностей очень сильно отступает от теоретического, и лишь в самых благоприятных случаях соответствует ему в общих чертах. Поэтому мы не приводим таблиц распределения интенсивностей для составляющих мультиплетов.

До сих пор мы рассматривали случай связи Ресселя-Саундерса. Однако, этот тип связи осуществляется, лишь если электростатические взаимодействия велики по сравнению с магнитными, следовательно, когда мультиплетное расщепление мало по сравнению с расстояниями термов с различными L и S . В противоположном случае, когда магнитные взаимодействия велики по сравнению с электростатическими, осуществляется так называемый тип связи (j, j) , при котором спиновый момент s_i и орбитальный момент l_i каждого электрона складываются

¹ E. Condon and G. Shortley, The Theory of Atomic Spectra, стр. 237. Там же таблицы распределения интенсивностей в мультиплетах.

в полный момент электрона $\mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i$, а сумма $\sum_i \mathbf{j}_i$ дает полный момент атома \mathbf{J} . При одинаковом порядке величины магнитных и электростатических взаимодействий получается промежуточный тип связи.

Для определения того, какой тип связи должен осуществляться и с какой степенью приближения, необходимо оценить порядок величины магнитных взаимодействий, т. е. величин $\zeta(S, L)$ в формулах (51) и (52) и сравнить его с порядком величины электростатических взаимодействий. Электростатические взаимодействия обуславливают расстояния между термами порядка тысяч см^{-1} , а общая ширина расщепления для сложной электронной конфигурации (т. е. расстояние между крайними уровнями, возникающими из данной конфигурации) может достигать нескольких десятков тысяч см^{-1} .

Для атомов редких земель, как вообще для тяжелых атомов, магнитные взаимодействия должны играть, во всяком случае, значительную роль. В следующем параграфе мы оценим порядок величины магнитных взаимодействий, и это позволит нам установить, насколько применима схема связи Ресселя-Саундерса при рассмотрении электронных конфигураций, содержащих эквивалентные f -электроны. Самые расчеты мы будем производить, исходя из схемы связи Ресселя-Саундерса, что для оценки порядка величины взаимодействий применимо и тогда, когда эта схема связи становится непригодной. Для того же случая, когда она применима, наши расчеты приведут к определению мультиплетного расщепления отдельных термов, характеризуемых определенными значениями квантовых чисел L и S .

§ 11. ВЕЛИЧИНА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СПИНОВЫХ И ОРБИТАЛЬНЫХ МОМЕНТОВ¹

Мы прежде всего рассмотрим отдельный электрон в поле ядра. Величина взаимодействия спинного момента с орбитальным для электрона,двигающегося в произвольном центральном поле, может быть представлена в виде

$$\omega = \frac{e}{2m^2c^2} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial U(r)}{\partial r} \right) \mathbf{l} \mathbf{s} = \xi(r) \mathbf{l} \mathbf{s}, \quad (54)$$

где $U(r)$ — потенциал электрического поля, в котором движется электрон, \mathbf{l} и \mathbf{s} — орбитальный и спинный моменты электрона, r — расстояние электрона от ядра, $\xi(r)$ — функция только от r .

Для случая водородоподобного атома потенциал равен

$$U(r) = -\frac{Ze}{r},$$

и мы получаем

$$\omega = \xi(r) \mathbf{l} \mathbf{s} = \frac{Ze^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r^3} \mathbf{l} \mathbf{s}. \quad (55)$$

Благодаря этому взаимодействию уровень электрона с заданными n и l расщепляется на два уровня с внутренними квантовыми числами

$$j = l + \frac{1}{2}, \quad j = l - \frac{1}{2}.$$

¹ Condon and Shortley, The Theory of Atomic Spectra, стр. 120.
ЗБ "Научное наследие России"

Величина расщепления будет определяться разностью средних значений w в соответствующих состояниях. Среднее значение w в состоянии с заданными n, l и j равно матричному элементу

$$E_j(nl) = \langle nlj | \xi(r) | nlj \rangle = \sum_{n'l'j'} \langle nlj | \xi(r) | n'l'j' \rangle \langle n'l'j' | \text{Is} | nlj \rangle, \quad (56)$$

где применено обозначение

$$\langle nlj | A | n'l'j' \rangle = \int \psi_{nlj}^* A \psi_{n'l'j'} d\tau, \quad (57)$$

причем ψ_{nlj} и $\psi_{n'l'j'}$ — волновые функции в состояниях nlj и $n'l'j'$, а $d\tau$ — элемент объема интегрирования (интегрирование производится по координатам электрона). Матрица $\langle n'l'j' | \text{Is} | nlj \rangle$ является диагональной, т. е. оператор Is имеет определенное значение в состоянии с заданными nlj . Действительно,

$$\text{Is} = \frac{1}{2} [(l+s)^2 - l^2 - s^2] = \frac{1}{2} (j^2 - l^2 - s^2).$$

j^2 имеет собственное значение $\hbar^2 j(j+1)$,

l^2 — собственное значение $\hbar^2 l(l+1)$,

s^2 — собственное значение $\hbar^2 s(s+1) = \hbar^2 \frac{3}{4}$.

Следовательно

$$\langle n'l'j' | \text{Is} | nlj \rangle = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{jj'} \frac{\hbar^2}{2} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right]. \quad (58)$$

Отсюда получаем

$$\langle nlj | \xi(r) | nlj \rangle = \frac{\hbar^2}{2} \langle nl | \xi(r) | nl \rangle \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right]. \quad (59)$$

При этом мы учли, что среднее значение $\langle nlj | \xi(r) | nlj \rangle$ не зависит от квантового числа j . Это обусловливается тем, что вероятность нахождения электрона на некотором расстоянии от ядра зависит лишь от орбитального момента l , но не от спинового момента s , и, следовательно, не зависит, при заданном l , от полного момента j . Поэтому и результат усреднения функции только от r будет зависеть лишь от величины орбитального момента, следовательно, от азимутального квантового числа l , но не от величины полного момента, определяемого квантовым числом j . Обозначая среднее значение $\xi(r)$ через $\hbar^2 \zeta_{nl}$, получим

$$E_j(n, l) = \zeta_{nl} \left(\frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{2} \right), \quad (60)$$

где

$$\zeta_{nl} = \hbar^2 \langle nl | \xi(r) | nl \rangle. \quad (61)$$

Для уровней $j = l + \frac{1}{2}$ и $j = l - \frac{1}{2}$ получаем

$$\left. \begin{aligned} E_{l+\frac{1}{2}}(n, l) &= \frac{1}{2} \zeta_{nl} \cdot l \\ E_{l-\frac{1}{2}}(n, l) &= -\frac{1}{2} \zeta_{nl} (l+1) \end{aligned} \right\} \quad (62)$$

Расщепление уровней равно

$$\Delta E(n, l) = \left(l + \frac{1}{2}\right) \zeta_{nl}. \quad (63)$$

Таким образом, величины ζ_{nl} — „факторы расщепления“ — определяют для одноэлектронного атома абсолютную величину расщепления.

Для водородоподобного атома вычисление приводит к следующему результату

$$\zeta_{nl} = a \frac{Z^4}{n^3 l \left(l + \frac{1}{2}\right) (l+1)}, \quad (64)$$

где

$$a = R\alpha^2 = 5,82 \text{ см}^{-1},$$

причем R — постоянная Ридберга, α — постоянная тонкой структуры.

Мы видим, что ζ_{nl} быстро убывает с возрастанием главного квантового числа и азимутального квантового числа. Формулу (64) можно приближенно применять и для внешних электронов в сложном атоме, вводя вместо Z эффективный заряд ядра $Z^* = Z - \sigma$, где σ — постоянная экранирования. Это соответствует предположению, что внешний электрон движется в кулоновском поле экранированного ядра.

Мы получаем для ζ_{nl} , таким образом, формулу

$$\zeta_{nl} = a \frac{(Z - \sigma)^4}{n^3 l \left(l + \frac{1}{2}\right) (l+1)}. \quad (65)$$

Величины ζ_{nl} и характеризуют величину взаимодействия спина и орбиты. Теперь мы можем перейти к рассмотрению интересующего нас случая многих электронов. Для случая связи Ресселя-Саундерса мы имеем для терма с определенными L и S дополнительную магнитную энергию, равную, согласно (51), для заданного J

$$E_J(L, S) = \zeta(L, S) \frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2}. \quad (66)$$

Эта формула совершенно аналогична по форме формуле (60) для случая одного электрона, отличаясь лишь заменой l, s, j на L, S, J и заменой ζ_{nl} на $\zeta(L, S)$. Величину $\zeta(L, S)$, определяющую величину мультиплетного расщепления для терма, возникающего из некоторой конфигурации, состоящей из n электронов, можно выразить через величины $\zeta_{n_i l_i}$, относящиеся к отдельным электронам, образующим данную конфигурацию. Благодаря этому можно, исходя из формулы (65), приближенно определять величины мультиплетных расщеплений термов.

Теория приводит к следующей формуле, дающей связь между величинами $\zeta(L, S)$ и величинами $\zeta_{n_i l_i}$ для отдельных электронов:¹

$$M_L M_S \sum_{\substack{L \geq M_L \\ S \geq M_S}} \zeta(L, S) = \sum_{\substack{(m_{l_1}, m_{l_2}, \dots, m_{l_n}) \\ (m_{s_1}, m_{s_2}, \dots, m_{s_n})}} \sum_{i=1}^n \zeta_{n_i l_i} m_{l_i} m_{s_i}, \quad (67)$$

причем

$$\sum_i m_{l_i} = M_L, \quad \sum_i m_{s_i} = M_S.$$

В левой части суммируются величины $\zeta(L, S)$ для всех термов данной конфигурации, для которых возможны заданные значения M_L и M_S , в правой части для каждого набора возможных значений m_{l_i} и m_{s_i} , удовлетворяющих условиям $\sum_i m_{l_i} = M_L$ и $\sum_i m_{s_i} = M_S$, производится

суммирование величин $\zeta_{n_i l_i m_{l_i} m_{s_i}}$ для электронов, а затем суммирование по всевозможным наборам значений. При этом комбинации, отличающиеся лишь перестановкой электронов, не считаются различными, в соответствии с принципом Паули.

Составляя уравнения типа (67) для всевозможных значений M_L и M_S , получаем достаточное число уравнений для нахождения $\zeta(L, S)$ для всех термов, получающихся из заданной конфигурации лишь по одному разу. Если термы с заданными L и S встречаются несколько раз среди термов данной конфигурации, то для них можно определить лишь $\sum_k \zeta_k(L, S)$, где ζ_k относится к k -му терму данного рода.

Для практического определения факторов расщепления $\zeta(L, S)$ для всех термов заданной конфигурации нужно применять формулу (67) последовательно для различных пар значений M_L, M_S , начиная от максимальных значений M_L и M_S .

Для пояснения изложенного мы приведем пример конфигурации df . Возможные термы, согласно таблице 26, будут

$${}^3H \quad {}^3G \quad {}^3F \quad {}^3D \quad {}^3P$$

Мы выписываем только триплетные термы, так как синглетные термы нас не интересуют, как не дающие расщепления.

Возможные значения m_l и m_s будут

$$m_{l_1} = 2, 1, 0, -1, -2; \quad m_{s_1} = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \quad (d\text{-электрон})$$

$$m_{l_2} = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3; \quad m_{s_2} = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \quad (f\text{-электрон})$$

Прежде всего берем $M_S = 1, M_L = 5$. Этой паре M_S, M_L соответствует лишь один терм 3H , и левая часть формулы (67) будет равна $5 \cdot 1 \cdot \zeta({}^3H)$. Значения m_{l_i} и m_{s_i} будут также вполне определенные, а именно, имеем набор значений:

$$m_{l_1} = 2, \quad m_{s_1} = \frac{1}{2}; \quad m_{l_2} = 3, \quad m_{s_2} = \frac{1}{2}.$$

Получаем

$$5 \cdot 1 \cdot \zeta({}^3H) = \zeta_d \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} + \zeta_f \cdot 3 \cdot \frac{1}{2};$$

следовательно,

$$\zeta({}^3H) = \frac{1}{5} \zeta_d + \frac{3}{10} \zeta_f.$$

Теперь берем $M_S=1$, $M_L=4$. Эти значения могут получиться из термов 3H и 3G ($S=1$, $L\geq 4$). С другой стороны, $m_{s_1}=m_{s_2}=\frac{1}{2}$, а $m_{l_1}=2$, $m_{l_2}=2$, или $m_{l_1}=1$, $m_{l_2}=3$, т. е. имеется два возможных набора значений m_{l_i} , m_{s_i} , а именно

$$m_{l_1}=2, \quad m_{s_1}=\frac{1}{2}; \quad m_{l_2}=2, \quad m_{s_2}=\frac{1}{2}$$

и

$$m_{l_1}=1, \quad m_{s_1}=\frac{1}{2}; \quad m_{l_2}=3, \quad m_{s_2}=\frac{1}{2}.$$

Получаем

$$4 \cdot 1 (\zeta({}^3H) + \zeta({}^3G)) = \left(\zeta_d \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} + \zeta_f \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} \right) + \left(\zeta_d \cdot 1 \cdot \frac{1}{2} + \zeta_f \cdot 3 \cdot \frac{1}{2} \right) = \frac{3}{2} \zeta_d + \frac{5}{2} \zeta_f.$$

Отсюда, пользуясь уже известным значением $\zeta({}^3H)$, получаем

$$\zeta({}^3G) = \frac{7}{40} \zeta_d + \frac{13}{40} \zeta_f.$$

Далее при $M_S=1$, $M_L=3$ получаем в левой части сумму

$$\zeta({}^3H) + \zeta({}^3G) + \zeta({}^3F),$$

а в правой части нужно взять значения (при $m_{s_1}=m_{s_2}=\frac{1}{2}$) $m_{l_1}=2$, $m_{l_2}=1$, затем $m_{l_1}=1$, $m_{l_2}=2$ и, наконец, $m_{l_1}=0$, $m_{l_2}=3$, т. е. получаются уже три набора возможных значений m_{l_i} , m_{s_i} , m_{l_2} , m_{s_2} . Таким образом

$$3 \cdot 1 (\zeta({}^3H) + \zeta({}^3G) + \zeta({}^3F)) = \left(\zeta_d \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} + \zeta_f \cdot 1 \cdot \frac{1}{2} \right) + \left(\zeta_d \cdot 1 \cdot \frac{1}{2} + \zeta_f \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} \right) + \left(\zeta_d \cdot 0 \cdot \frac{1}{2} + \zeta_f \cdot 3 \cdot \frac{1}{2} \right),$$

откуда

$$\zeta({}^3F) = \frac{1}{8} \zeta_d + \frac{3}{8} \zeta_f.$$

Совершенно аналогичным образом получаем:

$$\zeta({}^3D) = \frac{1}{2} \zeta_f$$

и

$$\zeta({}^3P) = -\frac{1}{2} \zeta_d + \zeta_f.$$

Несколько иное положение мы имеем при наличии эквивалентных электронов. Приведем в качестве примера расчет факторов расщепления ζ для конфигурации f^2 . Возможные триплетные термы будут

$${}^3P, {}^3F, {}^3H,$$

а возможные значения

$$m_{l_1} \text{ и } m_{l_2} = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$$

$$m_{s_1} \text{ и } m_{s_2} = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}.$$

При этом нужно учитывать принцип Паули.

При $M_S=1$, M_L не может равняться 6, в силу принципа Паули, и максимальное допустимое значение M_L будет равно 5. Для этого случая получим, полагая

$$m_{l_1}=3, \quad m_{s_1}=\frac{1}{2}; \quad m_{l_2}=2, \quad m_{s_2}=\frac{1}{2},$$

следующее уравнение

$$5 \cdot 1 \cdot \zeta(^3H) = \zeta_f \left(3 \cdot \frac{1}{2} + 2 \cdot \frac{1}{2} \right) = \frac{5}{2} \zeta_f$$

или

$$\zeta(^3H) = \frac{1}{2} \zeta_f.$$

При этом мы учли, что состояние $m_{l_1}=2, m_{l_2}=3$ ($m_{s_1}=m_{s_2}=\frac{1}{2}$) тождественно с состоянием $m_{l_1}=3, m_{l_2}=2$, в силу неразличимости электронов.

В случае $M_S=1, M_L=4$ мы попрежнему должны учитывать лишь терм 3H и не получаем ничего нового по сравнению со случаем $M_S=1, M_L=5$, в чем легко убедиться. Далее при $M_S=1, M_L=3$ имеем либо

$$m_{l_1}=3, \quad m_{s_1}=\frac{1}{2}; \quad m_{l_2}=0, \quad m_{s_2}=\frac{1}{2},$$

либо

$$m_{l_1}=2, \quad m_{s_1}=\frac{1}{2}; \quad m_{l_2}=1, \quad m_{s_2}=\frac{1}{2},$$

и получаем

$$3 \cdot 1 (\zeta(^3H) + \zeta(^3F)) = \zeta_f \left(3 \cdot \frac{1}{2} + 0 \cdot \frac{1}{2} \right) + \\ + \zeta_f \left(2 \cdot \frac{1}{2} + 1 \cdot \frac{1}{2} \right) = 3\zeta_f,$$

откуда

$$\zeta(^3F) = \frac{1}{2} \zeta_f.$$

Аналогично получаем

$$\zeta(^3P) = \frac{1}{2} \zeta_f.$$

т. е. факторы расщепления для всех триплетных термов конфигурации f^2 одинаковы.

При вычислении факторов расщепления для термов смешанных конфигураций удобнее всего определять расщепления не непосредственно, а исходя из расщеплений для термов простых конфигураций, образующих данную конфигурацию. При этом $M_L = M_{L'} + M_{L''}$, $M_S = M_{S'} + M_{S''}$, где L', S' и L'', S'' — квантовые числа для термов простых конфигураций. Вместо формулы (67) нужно пользоваться аналогичной формулой, где только в правой части m_{l_i} и m_{s_i} заменены через $M_{L'}$, $M_{S'}$ и $M_{L''}$, $M_{S''}$, а ζ_{n,l_i} через суммы расщеплений $\Sigma \zeta(L', S')$ и $\Sigma \zeta(L'', S'')$

для термов, дающих заданные значения M_L , M_S и M_L'' , M_S'' соответственно. Мы получаем:

$$M_L M_S \sum_{\substack{L \geq M_L \\ S \geq M_S}} \zeta(L, S) = \sum_{\substack{M_L', M_L'' \\ M_S', M_S''}} \left(M_L' M_S' \sum_{\substack{L' \geq M_L' \\ S' \geq M_S'}} \zeta(L', S') + \right. \\ \left. + M_L'' M_S'' \sum_{\substack{L'' \geq M_L'' \\ S'' \geq M_S''}} \zeta(L'', S'') \right), \quad (68)$$

где

$$M_L' + M_L'' = M_L \quad \text{и} \quad M_S' + M_S'' = M_S.$$

Этот метод удобно применять, например, для случая конфигураций типа $f^k d^2$.

Весьма простой результат получается в случае эквивалентных электронов для термов наибольшей мультиплетности. При этом для $M_S = S_{\max}$ все $m_{s_i} = \frac{1}{2}$ и согласно (67) получается

$$M_L S_{\max} \sum_{L \geq M_L} \zeta(L, S_{\max}) = \sum_{m_{i_1}, m_{i_2}, \dots, m_{i_k}} \sum_{i=1}^k \zeta_{n i} m_{i_i} \frac{1}{2} = \\ = \frac{1}{2} \zeta_{n l} \sum_{m_{i_1}, m_{i_2}, \dots, m_{i_k}} \sum_i m_{i_i} = \frac{1}{2} \zeta_{n l} \sum_{m_{i_1}, \dots, m_{i_k}} M_L = \frac{1}{2} \zeta_{n l} N M_L$$

или

$$S_{\max} \sum_{L \geq M_L} \zeta(L, S_{\max}) = \frac{1}{2} \zeta_{n l} N. \quad (69)$$

Здесь через N обозначено число способов, сколькими можно составить M_L из различных m_{i_i} . Иначе говоря, N есть число различных состояний с заданным M_L . Число слагаемых в сумме $\sum_{L \geq M_L} \zeta(L, S_{\max})$ также равно числу состояний с заданными M_L , т. е. эта сумма содержит N слагаемых.

При максимальном возможном $M_L = L_{\max}$ получается лишь одно состояние, и имеем просто

$$S_{\max} \zeta(L_{\max}, S_{\max}) = \frac{1}{2} \zeta_{n l}$$

или

$$\zeta(L_{\max}, S_{\max}) = \frac{1}{2 S_{\max}} \zeta_{n l}. \quad (70)$$

Уменьшая значение M_L , мы получим $N=2$, затем $N=3$ и т. д. Формулу (69) можно написать в виде

$$\sum_i \zeta_i = \zeta_1 + \zeta_2 + \dots + \zeta_N = \frac{1}{2S_{\max}} N \zeta_{nl} \quad (71)$$

и для последовательных значений N получим

$$\zeta(L_{\max}, S_{\max}) = \zeta_1 = \frac{1}{2S_{\max}} \cdot 1 \cdot \zeta_{nl},$$

$$\zeta_1 + \zeta_2 = \frac{1}{2S_{\max}} \cdot 2 \cdot \zeta_{nl},$$

$$\zeta_1 + \zeta_2 + \zeta_3 = \frac{1}{2S_{\max}} \cdot 3 \cdot \zeta_{nl}$$

и т. д. Отсюда

$$\zeta(L, S_{\max}) = \zeta_1 = \zeta_2 = \dots = \zeta_N = \frac{1}{2S_{\max}} \zeta_{nl}, \quad (72)$$

т. е. для всех термов наивысшей мультиплетности получаются одинаковые факторы расщепления.

К этому случаю относится разобранный нами пример триплетных термов конфигурации f^2 , которые являются термами наивысшей мультиплетности. Действительно, имеем, согласно (72):

$$\zeta(^3H) = \zeta(^3F) = \zeta(^3P) = \frac{1}{2S_{\max}} \zeta_{nl} = \frac{1}{2} \zeta_f,$$

в согласии с прежде полученными результатами.

Формула (72) относится к случаю оболочки, заполненной меньше чем на половину, т. е. состоящей из k эквивалентных электронов, где $k < 2l + 1$. Для дополнительной конфигурации, т. е. конфигурации, содержащей $k' = 2(2l + 1) - k$ электронов, как мы знаем (см. стр. 47), получаются те же термы, что и для конфигурации, содержащей k электронов. Факторы расщепления $\zeta(S, L)$ для аналогичных термов основной конфигурации и дополнительной конфигурации будут, как можно показать, выражаться одинаковым образом через ζ_{nl} , лишь знаки будут противоположные. Поэтому для дополнительной конфигурации вместо нормальных мультиплетов получатся обращенные. В частности, вместо формулы (72) мы получим

$$\zeta(L, S_{\max}) = -\frac{1}{2S_{\max}} \zeta_{nl}. \quad (73)$$

В общем случае имеем:

$$\left. \begin{aligned} \text{конфигурация } (nl)^k \quad \sum_i \zeta_i(L, S) &= \alpha \zeta_{nl} \\ \text{конфигурация } (nl)^{2(2l+1)-k} \quad \sum_i \zeta'_i(L, S) &= -\alpha \zeta_{nl} \end{aligned} \right\} \quad (74)$$

Здесь сумма берется по всем термам данного рода, т. е. с заданными L и S , получающимися из конфигурации эквивалентных электронов. Когда имеется лишь один терм данного рода, то получаем просто

$$\begin{aligned} \text{конфигурация } (nl)^k & \quad \zeta(L, S) = a\zeta_{nl} \} \\ \text{конфигурация } (nl)^{2(2l+1)-k} & \quad \zeta'(L, S) = -a\zeta_{nl} \} \end{aligned} \quad (75)$$

Для оболочек, заполненных как раз наполовину, дополнительная конфигурация совпадает с основной конфигурацией, следовательно $\zeta(L, S) = \zeta'(L, S)$, откуда, в силу (75), следует, что $\zeta(L, S) = 0$. Иначе говоря, имеем:

$$\text{конфигурация } (nl)^{2l+1} \quad \zeta(L, S) = 0. \quad (76)$$

Это означает, что для оболочек, заполненных как раз наполовину, в нашем приближении никакого расщепления не получается.

Мы приводим таблицу (табл. 39) факторов расщепления для термов более высокой мультиплетности для различных конфигураций, содержащих f -электроны, как простых, так и смешанных. Для термов, встречающихся по несколько раз среди термов данной конфигурации, следовало бы брать средние расщепления

$$\overline{\zeta(L, S)} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \zeta_i(L, S). \quad (77)$$

Мы видим из табл. 39, что факторы расщепления $\zeta(L, S)$ меньше факторов расщепления для отдельных электронов и в некоторых случаях даже весьма малы по сравнению с ними. Могут в некоторых случаях получаться и отрицательные факторы расщепления, вследствие чего будут получаться для основных конфигураций обращенные мультиплеты (для дополнительных конфигураций нормальные).

Теперь мы можем определить, каков действительный порядок величины факторов расщепления для конфигураций, содержащих электроны $4f$. Порядок величины $\zeta(L, S)$ будет определяться порядком величины ζ_{nl} для электронов, участвующих в образовании рассматриваемой конфигурации. Мы оценим величину факторов расщепления ζ_{4f} , ζ_{5d} и ζ_{6p} . Для этого мы воспользуемся формулой (65). Для электронов $4f$ мы возьмем постоянные экранирования, согласно данным рентгеновских спектров.¹ Полагая $\sigma = 34$, мы получаем значения фактора расщепления ζ_{4f} , приведенные в табл. 40.

Расщепление, как мы видим, быстро возрастает с увеличением заряда ядра Z . При помощи данных табл. 40 можно вычислить, пользуясь связью величин $\zeta(L, S)$ и ζ_{4f} (см. табл. 39), ожидаемые величины мультиплетных расщеплений для конфигураций типа $4f^k$. Обратно, из наблюдаемых расщеплений можно определить постоянные экранирования σ . Согласно (65) получаем, зная из опыта ζ_{4f} , величину $(Z - \sigma)^4$:

¹ G. Wentzel, ZS. f. Phys. 33, 849, 1925; D. Coster, Müller-Pouillet Lehrbuch der Physik, Bd II, стр. 2057, 1929; J. Van Vleck, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford, 1932, стр. 247.

ТАБЛИЦА 39

Факторы расщепления для глубоких термов конфигураций, содержащих f -электроны

Конфигурация	Т е р м ы и соответствующие факторы расщепления (в скобках)
f и f^{13}	$^2F(\pm \zeta_f)$
f^2 и f^{12}	$^3PFH\left(\pm \frac{1}{2} \zeta_f\right)$
f^3 и f^{11}	$^4DFGI\left(\pm \frac{1}{3} \zeta_f\right)$
f^4 и f^{10}	$^5DFGI\left(\pm \frac{1}{4} \zeta_f\right)$
f^5 и f^9	$^6PFH\left(\pm \frac{1}{5} \zeta_f\right)$
f^6 и f^8	$^7F\left(\pm \frac{1}{6} \zeta_f\right)$
f^7	Для всех термов фактор расщепления равен нулю
fs и $f^{13}s$	$^3F\left(\pm \frac{1}{2} \zeta_f\right)$
f^2s и $f^{12}s$	$^4PFH\left(\pm \frac{1}{3} \zeta_f\right)$
f^3s и $f^{11}s$	$^5DFGI\left(\pm \frac{1}{4} \zeta_f\right)$
f^4s и $f^{10}s$	$^6DFGI\left(\pm \frac{1}{5} \zeta_f\right)$
f^5s и f^9s	$^7PFH\left(\pm \frac{1}{6} \zeta_f\right)$
f^6s и f^8s	$^8F\left(\pm \frac{1}{7} \zeta_f\right)$
f^7s	Для всех термов фактор расщепления равен нулю
fp и $f^{13}p$	$^3G\left(\pm \frac{3}{8} \zeta_f + \frac{1}{8} \zeta_p\right)$
f^2p и $f^{12}p$	$^4I\left(\pm \frac{5}{18} \zeta_f + \frac{1}{18} \zeta_p\right)$
f^3p и $f^{11}p$	$^5K\left(\pm \frac{3}{14} \zeta_f + \frac{1}{28} \zeta_p\right)$

Конфигурация	Т е р м ы и соответствующие факторы расщепления
f^1p и f^0p	${}^6K\left(\pm \frac{6}{35}\zeta_f + \frac{1}{35}\zeta_p\right)$
f^2p и f^3p	${}^7I\left(\pm \frac{5}{36}\zeta_f + \frac{1}{36}\zeta_p\right)$
f^0p и f^3p	${}^8G\left(\pm \frac{3}{28}\zeta_f + \frac{1}{28}\zeta_p\right)$
f^1p	${}^9P\left(\frac{1}{8}\zeta_p\right)$
fd и $f^{13}d$	${}^3H\left(\pm \frac{3}{10}\zeta_f + \frac{1}{5}\zeta_d\right)$
f^2d и $f^{12}d$	${}^4K\left(\pm \frac{5}{21}\zeta_f + \frac{2}{21}\zeta_d\right)$
f^3d и $f^{11}d$	${}^5L\left(\pm \frac{3}{16}\zeta_f + \frac{1}{16}\zeta_d\right)$
f^4d и $f^{10}d$	${}^6L\left(\pm \frac{3}{20}\zeta_f + \frac{1}{20}\zeta_d\right)$
f^2d и f^0d	${}^7K\left(\pm \frac{5}{42}\zeta_f + \frac{1}{21}\zeta_d\right)$
f^0d и f^3d	${}^8H\left(\pm \frac{3}{35}\zeta_f + \frac{2}{35}\zeta_d\right)$
f^1d	${}^9D\left(\frac{1}{8}\zeta_d\right)$
fsp и $f^{13}sp$	${}^4G\left(\pm \frac{1}{4}\zeta_f + \frac{1}{12}\zeta_p\right)$
f^2sp и $f^{12}sp$	${}^5I\left(\pm \frac{5}{24}\zeta_f + \frac{1}{24}\zeta_p\right)$
f^3sp и $f^{11}sp$	${}^6K\left(\pm \frac{6}{35}\zeta_f + \frac{1}{40}\zeta_p\right)$
f^1sp и $f^{10}sp$	${}^7K\left(\pm \frac{6}{42}\zeta_f + \frac{1}{42}\zeta_p\right)$
f^3sp и f^0sp	${}^8I\left(\pm \frac{5}{42}\zeta_f + \frac{1}{42}\zeta_p\right)$
f^0sp и f^4sp	${}^9G\left(\pm \frac{3}{32}\zeta_f + \frac{1}{32}\zeta_p\right)$

Продолж. табл. 39

Конфигурация	Т е р м ы и соответствующие факторы расщепления
f^7sp	$^{10}P\left(\frac{1}{9}\zeta_p\right)$
fds и $f^{13}ds$	$^4H\left(\pm\frac{1}{5}\zeta_f+\frac{2}{15}\zeta_d\right)$
f^2ds и $f^{12}ds$	$^3K\left(\pm\frac{5}{28}\zeta_f+\frac{1}{14}\zeta_d\right)$
f^3ds и $f^{11}ds$	$^6L\left(\pm\frac{3}{20}\zeta_f+\frac{1}{20}\zeta_d\right)$
f^4ds и $f^{10}ds$	$^7L\left(\pm\frac{1}{8}\zeta_f+\frac{1}{24}\zeta_d\right)$
f^5ds и f^9ds	$^8K\left(\pm\frac{5}{49}\zeta_f+\frac{2}{49}\zeta_d\right)$
f^6ds и f^8ds	$^9H\left(\pm\frac{3}{40}\zeta_f+\frac{1}{20}\zeta_d\right)$
f^7ds	$^{10}D\left(\frac{1}{9}\zeta_d\right)$
fdp и $f^{13}dp$	$^4I\left(\pm\frac{1}{6}\zeta_f+\frac{1}{18}\zeta_p+\frac{1}{9}\zeta_d\right)$
f^2dp и $f^{12}dp$	$^3L\left(\pm\frac{5}{32}\zeta_f+\frac{1}{32}\zeta_p+\frac{1}{16}\zeta_d\right)$
f^3dp и $f^{11}dp$	$^6M\left(\pm\frac{2}{15}\zeta_f+\frac{1}{45}\zeta_p+\frac{2}{45}\zeta_d\right)$
f^4dp и $f^{10}dp$	$^7M\left(\pm\frac{1}{9}\zeta_f+\frac{1}{54}\zeta_p+\frac{1}{27}\zeta_d\right)$
f^5dp и f^9dp	$^8L\left(\pm\frac{5}{56}\zeta_f+\frac{1}{56}\zeta_p+\frac{1}{28}\zeta_d\right)$
f^6dp и f^8dp	$^9I\left(\pm\frac{1}{16}\zeta_f+\frac{1}{48}\zeta_p+\frac{1}{32}\zeta_d\right)$
f^7dp	$^{10}F\left(\frac{1}{27}\zeta_p+\frac{2}{27}\zeta_d\right)$
d^2	$^3PF\left(\frac{1}{2}\zeta_d\right)$
fd^2 и $f^{13}d^2$	$^4I\left(\pm\frac{1}{6}\zeta_f+\frac{1}{6}\zeta_d\right)$

Конфигурация	Т е р м ы и соответствующие факторы расщепления
f^2d^2 и $f^{12}d^2$	$^3L \left(\pm \frac{5}{32} \zeta_f + \frac{3}{32} \zeta_d \right)$
f^3d^2 и $f^{11}d^2$	$^6M \left(\pm \frac{2}{15} \zeta_f + \frac{1}{15} \zeta_d \right)$
f^4d^2 и $f^{10}d^2$	$^7M \left(\pm \frac{1}{9} \zeta_f + \frac{1}{18} \zeta_d \right)$
f^5d^2 и f^9d^2	$^8L \left(\pm \frac{5}{56} \zeta_f + \frac{3}{56} \zeta_d \right)$
f^6d^2 и f^8d^2	$^9I \left(\pm \frac{1}{16} \zeta_f + \frac{1}{16} \zeta_d \right)$
f^7d^2	$^{10}F \left(\frac{1}{9} \zeta_d \right)$

Верхний знак (+) соответствует конфигурациям f^k ($k < 7$), нижний знак (—) соответствует конфигурациям $f^{k'}$ ($k' > 7$).

$$(Z - \sigma)^4 = \zeta_{4f} \frac{4^3 \cdot 3 \cdot \frac{7}{2} \cdot 4}{a} = \frac{1}{a} 2668 \cdot \zeta_{4f}, \quad (78)$$

откуда легко находится и σ . Однако, на значительную точность при этом рассчитывать нельзя, несмотря на большую чувствительность формулы (78) к изменению σ , так как даже в самых благоприятных случаях, а именно для основных термов атомов и ионов редких земель, правило интервалов соблюдается лишь очень приблизительно, и величина ζ_{4f} может быть определена только весьма грубо. Поэтому значения постоянных экранирования, вычисленные Гобрехтом по мультиплетному

ТАБЛИЦА 40
Факторы расщепления для электронов 4f

Элемент	Ce	Pr	Nd	—	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu
Z	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
$Z - \sigma$	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
ζ_{4f} (в см ⁻¹)	720	845	990	1150	1330	1530	1750	2000	2270	2570	2890	3250	3640	4060

расщеплению основных термов ионов редких земель в растворах, не заслуживают особого доверия и ни в коем случае не могут претендовать на приписываемую им точность. Вычисление факторов расщепле-

ния для электронов $5d$ и $6p$ затрудняется тем, что недостаточно известны постоянные экранирования. Мы сделаем грубое допущение, что для этих электронов можно брать значение $\sigma = 34 + \frac{k}{2}$, где k — число электронов $4f$. При этом мы предполагаем, что более „внешнее“ расположение электронов $5d$ и $6p$ в атоме частично компенсируется их проникновением внутрь оболочки $4f$. В табл. 41 приведены вычисленные на основании этого предположения величины ζ_{5d} и ζ_{6p} . Разумеется, их следует рассматривать как грубо ориентировочные.

ТАБЛИЦА 41

Факторы расщепления для электронов $5d$ и $6p$

Элемент	Ce	Pr	Nd	—	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu
Z	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
σ	34,5	35	35,5	36	36,5	37	37,5	38	38,5	39	39,5	40	40,5	41
$Z - \sigma$	23,5	24	24,5	25	25,5	26	26,5	27	27,5	28	28,5	29	29,5	30
ζ_{5d} (в см^{-1})	945	1030	1120	1210	1310	1420	1530	1650	1770	1900	2040	2190	2350	2510
ζ_{6p} (в см^{-1})	2640	2900	3240	3520	3800	4100	4430	4770	5130	5520	5930	6350	6800	7380

Мы видим, что величины ζ_{nl} имеют порядок нескольких тысяч см^{-1} и соответственно полные мультиплетные расщепления, имеющие тот же порядок величины, не превышают нескольких тысяч см^{-1} . Для глубоких мультиплетных термов, особенно в том случае, когда имеется лишь один терм высшей мультиплетности (например, для Sm I), схема связи Ресселя-Саундерса должна быть приблизительно применимой, что и наблюдается в самом деле. Наоборот, для высоких термов она будет уже непригодной. Более детальное исследование пределов применимости различных схем связи является весьма желательным и представляет собой одну из важнейших задач теории спектров редких земель и вообще теории сложных спектров.

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА СПЕКТРОВ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ

§ 12. ОБЩИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА СПЕКТРОВ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ

В этом параграфе мы разберем общие результаты анализа спектров редких земель, а в следующих параграфах рассмотрим более подробно результаты и перспективы анализа спектров отдельных редкоземельных элементов.

Как уже указывалось в введении (стр. 7), спектры различных редких земель сильно отличаются друг от друга. Согласно Альбертсону,¹ эти спектры (нейтральных и однажды ионизированных атомов) можно разбить на четыре группы, в зависимости от их сложности и характера.

1 группа. Сюда относится спектр лютеция, который сравнительно прост и не является по существу дела редкоземельным спектром. Анализ спектров Lu I, Lu II и Lu III, произведенный Меггерсом и Скрибнером,² показал, что нормальной конфигурацией является для нейтрального атома $4f^{14}5d6s^2$, и что при ионизации происходит удаление электрона $5d$, а затем одного из электронов $6s$. Поскольку заполненная оболочка $4f^{14}$ остается при возбуждении неизменной, спектр не имеет характерных черт редкоземельного спектра.

2 группа. Спектры элементов, относящиеся к этой группе, а именно спектры Eu, Dy, Ti и Yb представляют собой наложение сравнительно простого спектра и сложного спектра. Линии „простого“ спектра, как это следует из их температурной классификации, соответствуют переходам между низкими уровнями; среди этих линий находятся более интенсивные линии спектра, в частности, последние линии. Линии „сложного“ спектра принадлежат к температурным классам, соответствующим переходам между высокими уровнями, и совсем слабы.

Спектры этой группы удалось в значительной степени проанализировать, а именно, удалось распутать ряд простых спектров и установить нормальные конфигурации. Согласно анализу простых спектров Yb I и Yb II Меггерсом и Скрибнером,³ нормальными состояниями этих атомов являются $4f^{14}6s^2\ ^1S_0$ и $4f^{14}6s^2\ ^3S_{1/2}$ соответственно. Каждая из этих конфигураций дает лишь один уровень, что и приводит к про-

¹ W. Albertson, *Astrophys. Journ.* **84**, 26, 1936.

² W. Meggers and B. Scribner, *Bur. of Stand.* **5**, 73, 1930; **19**, 31, 1937.

³ W. Meggers and B. Scribner, *Bur. of Stand.* **19**, 651, 1937.

стоте спектра. Для EuI, согласно Расселю и Кингу,¹ и для EuII, согласно Альбертсону,² нормальными конфигурациями являются $4f^7 6s^2$ и $4f^6 6s$. Первая дает лишь один глубокий уровень $^8S_{7/2}$, а вторая два глубоких уровня 7S_3 и 9S_4 . Сложные спектры Yb и Eu, состоящие из слабых линий, пока почти не распутаны и видимо обусловлены переходами на уровни конфигураций, содержащих электроны $5d$.

Для Dy и Tu нормальные конфигурации также, повидимому, содержат, кроме оболочки $6s^2$, лишь эквивалентные f -электроны. Соответствующие нормальные конфигурации будут $4f^{10}$ (для Dy) и $4f^{13}$ (для Tu).

3 группа. Спектры, принадлежащие к этой группе, также представляют наложение простого и сложного спектра, однако это распадение спектра не является столь выраженным, как в случае спектров второй группы. „Простой“ спектр усложняется, а в „сложном“ спектре появляются интенсивные линии. К рассматриваемой группе относятся спектры Sm, Gd и повидимому также Ho и Er.

Анализ простых спектров SmI и SmII Альбертсоном³ показывает, что нормальными являются конфигурации $4f^6 6s^2$ и $4f 6s$. Для SmI получается лишь один глубокий мультиплет 7F , для SmII два глубоких мультиплета 8F и 6F . Для Gd, также согласно анализу Альбертсона,⁴ нормальная конфигурация имеет вид $4f^7 5d 6s^2$, что дает опять лишь один глубокий мультиплет 7F . Усложнение простых спектров Sm и Gd по сравнению с простыми спектрами в случае спектров второй группы объясняется большим числом глубоких уровней, в соответствии с высокой мультиплетностью глубоких термов.

Спектры Ho ($Z=67$) и Er ($Z=68$) еще не проанализированы, но вероятно нормальными конфигурациями для этих элементов являются $4f^{11}$ и $4f^{12}$, подобно предполагаемым конфигурациям для соседних элементов Dy ($Z=66$) и Tu ($Z=69$) не содержащие электронов $5d$.

4 группа. К этой, последней, группе относятся спектры, для которых не удается обнаружить распадения спектра на простой и сложный. Сюда принадлежат спектры первых трех редких земель Ce, Pr и Nd и спектр Tb. За исключением искровых спектров Ce эти спектры не удалось проанализировать, ввиду их сложности. Сложность спектров обуславливается, повидимому, тем, что глубокие, а, возможно, и нормальные конфигурации содержат электроны $5d$. Это подтверждается данными анализа искровых спектров Ce III Расселем, Кингом и Лангом⁵ и Ce II Альбертсоном.⁶ Для Ce III конфигурация, содержащая электрон $5d$, лежит очень глубоко, а для Ce II значительная часть глубоких уровней видимо соответствует конфигурациям $4f 5d^2$ и $4f 5d 6s$. Число глубоких уровней для Ce II составляет много десятков.

Для CeI вероятно нормальной конфигурацией является $4f 5d 6s^2$, для

¹ H. Russel and A. King, Phys. Rev. **46**, 1023, 1934; Astrophys. Journ. **90**, 155, 1939.

² W. Albertson, Phys. Rev. **45**, 499, 1934.

³ W. Albertson, Phys. Rev. **47**, 370, 1934; **52**, 644, 1937; Astrophys. Journ. **84**, 26, 1936.

⁴ W. Albertson, Phys. Rev. **47**, 370, 1934.

⁵ H. Russel, R. King and R. Lang, Phys. Rev. **52**, 456, 1937.

⁶ W. Albertson, Phys. Rev., **52**, 1209, 1937.

$\text{Pr} — 4f^2 5d 6s^2$, для $\text{Nd} — 4f^3 5d 6s^2$, для $\text{Tb} — 4f^8 5d 6s^2$. Впрочем, что касается $\text{Nd} (Z=60)$, то не исключена и нормальная конфигурация $4f^4 6s^2$. Действительно, для этой конфигурации получается большое число глубоких уровней, а с другой стороны, уже для $\text{Sm} (Z=62)$ нормальная конфигурация не содержит электронов $5d$.

Суммируя изложенные результаты, мы получаем следующую таблицу нормальных конфигураций нейтральных атомов редких земель (табл. 42).

ТАБЛИЦА 42

Нормальные конфигурации нейтральных атомов редких земель

Z	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Элемент	Ce	Pr	Nd	—	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Нормальная конфигурация	$4f 5d$	$4f^2 5d$	$4f^3 5d$	—	$4f^0$	$4f^1$	$4f^2 5d$	$4f^3 5d$	$4f^4 5d$	$4f^5$	$4f^6$	$4f^7$	$4f^8$	$4f^9 5d$
Группа по Альбертсону	4	4	4	—	3	2	3	4	2	3	3	2	2	1

В табл. 42 отмечены жирным шрифтом конфигурации, установленные прямым путем анализа спектров. Помимо замкнутых внутренних оболочек нормальные конфигурации всех нейтральных редких земель содержат по два электрона $6s^2$.

Наиболее трудными для анализа, что отчетливо видно из табл. 42, являются спектры элементов, нормальные (или очень глубокие) конфигурации которых содержат электроны $5d$ (группа 4). Этим объясняется тот парадоксальный на первый взгляд факт, что анализ спектров элементов с большим числом f -электронов (Sm , Eu , Gd) оказался легче, чем анализ спектров элементов лишь с одним или несколькими f -электронами (Ce , Pr , Nd). Отсутствие анализа спектров элементов, стоящих в конце группы редких земель, а именно элементов от Dy до Tm , объясняется не столько принципиальными трудностями анализа, как малой изученностью спектров, вследствие редкости этих элементов и трудности их выделения в чистом виде. Наибольшие принципиальные трудности представляет анализ спектров упомянутых элементов, имеющих очень глубокие конфигурации, содержащие электроны $5d$, а именно Ce , Pr , Nd , и Tb .

Переходя к рассмотрению относительной прочности связи различных электронов в атомах редких земель, мы видим, что общая тенденция состоит в замене нормальных конфигураций типа $4f^{k-1} 5d$ нормальными конфигурациями типа $4f^k$ по мере увеличения порядкового номера элемента. Это является вполне естественным — чем больше заряд ядра, тем прочнее будут связаны электроны $4f$ по сравнению с „более внешними“ электронами $5d$, обладающими большим главным квантовым числом. Как мы знаем, на основании изучения рентгеновских спектров, при достаточно большом заряде ядра устанавливаются нормальные соотношения, а именно такие, при которых электроны с меньшим квантовым числом (электроны $4f$) связаны прочнее, чем электроны

с большим квантовым числом, независимо от азимутального квантового числа. Таким образом в пределе электроны $4f$ связаны прочнее не только чем электроны $5d$, но и чем электроны $6s$ и $5p$ (последнее для редких земель, разумеется, еще не имеет места). Для последних редких земель большая прочность связи электронов $4f$ по сравнению с прочностью связи электронов $5d$ выявляется полностью.

Несмотря на общую тенденцию образования конфигураций типа $4f^k$ (а не $4f^{k-1}5d$), мы имеем для Gd и, повидимому, для Tb нормальные конфигурации типа $4f^{k-1}5d$. Это можно качественно объяснить следующим образом. Присоединение каждого следующего f -электрона является менее выгодным энергетически, ввиду того, что он будет отталкиваться всеми уже имеющимися f -электронами. Иначе говоря, взаимодействие f -электронов затрудняет заполнение оболочки $4f$. Электрон d будет взаимодействовать с электронами f гораздо слабее, чем два f -электрона между собой, и поэтому при некотором, достаточно большом числе f -электронов присоединение d -электрона может оказаться выгоднее присоединения f -электрона. Это, повидимому, и имеет место для Gd. В дальнейшем, однако, перевешивает общая тенденция упрочнения связи f -электронов в атоме, и опять становятся более выгодными конфигурации типа $4f^k$, не содержащие электронов $5d$.

Для ионизированных атомов тенденция f -электронов быть связанными прочнее чем d -электроны проявляется сильнее, чем для нормальных атомов. Для трижды ионизированных атомов редких земель нормальные конфигурации, как это следует из магнитных данных,¹ содержат лишь электроны $4f$, тогда как электрон $5d$ отсутствует, так же как и оба электрона $6s$. При этом для последних элементов группы редких земель электрон $5d$ связан менее прочно, чем электроны $6s$, тогда как для первых редких земель, наоборот, прочнее связан электрон $5d$. Таким образом, мы имеем на протяжении группы редких земель „конкуренцию“ не только между электронами $4f$ и $5d$, но и между электронами $5d$ и $6s$.

Для понимания существующих соотношений существенную помощь может принести сравнение спектров разных атомов, соответствующих различной степени ионизации при том же общем числе электронов. Это можно сделать для элементов, предшествующих редким землям, и для первого редкоземельного элемента Ce. Прежде всего, мы сравним атомы с 55 электронами: Cs I, Ba II, La III и Ce IV. Для этих атомов имеется лишь один внешний электрон, причем для нормального состояния имеем

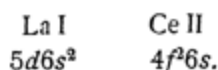
Cs I	Ba II	La III	Ce IV.
6s	6s	5d	4f

Здесь наглядно видно, как с увеличением заряда ядра изменяется относительная прочность связи конкурирующих электронов $6s$, $5d$ и $4f$. Для нормальных конфигураций атомов с двумя внешними электронами, а именно для Ba I, La II и Ce III, имеем

Ba I	La II	Ce III
$6s^2$	$5d^2$	$4f^2$

¹ J. Van Vleck, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, 1932, стр. 239.

Наконец для атомов с тремя внешними электронами, а именно для La I и Ce II, мы имеем нормальные конфигурации



Мы видим, что по мере перехода от нейтральных атомов к ионизированным сначала упрочняется связь электрона $5d$, а затем электрона $4f$, что особенно резко сказывается для дважды и трижды ионизированных атомов.

Пользуясь имеющимися данными о нормальных конфигурациях нейтральных и ионизированных атомов редких земель и приведенными соображениями о прочности связи электронов в зависимости от заряда ядра и степени ионизации, мы можем построить таблицу нормальных конфигураций не только нейтральных, но и ионизированных атомов редких земель. Подобную таблицу мы и приводим (см. табл. 43).

ТАБЛИ

Нормальные конфигурации нейтральных

Cs 55	Ba 56	La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	?61	Sm 62	Eu 63
Cs I $6s$ $^2S_{1/2}$	Ba I $6s^2$ 1S_0	La I $5d6s^2$ $^2D_{3/2}$	Ce I $(4f^15d6s^2)$ 3H_4	Pr I $(4f^25d6s^2)$ $^4K_{11/2}$	Nd I $(4f^35d6s^2)$ 6L_6		Sm I $4f^66s^2$ 7F_0	Eu I $4f^76s^2$ $^8S_{7/2}$
	Ba II $6s$ $^2S_{1/2}$	La II $5d^2$ 3F_2	Ce II $4f^26s$ $^4H_{7/2}$	Pr II $(4f^25d6s)$ 3K_8	Nd II $(4f^35d6s)$ $^6L_{11/2}$		Sm II $4f^66s$ $^6F_{1/2}$	Eu II $4f^76s$ 6S_4
		La III $5d$ $^2D_{3/2}$	Ce III $4f^2$ 3H_4	Pr III $(4f^25d)$ $^4K_{11/2}$	Nd III $(4f^35d)$ 6L_6		Sm III $4f^6$ 7F_0	Eu III $4f^7$ $^8S_{7/2}$
			Ce IV $4f$ $^2F_{5/2}$	Pr IV $4f^2$ 3H_4	Nd IV $4f^3$ $^4I_{9/2}$	$4f^4$ 6I_4	Sm IV $4f^5$ $^6H_{5/2}$	Eu IV $4f^6$ 7F_6

В табл. 43, так же, как и в табл. 42, жирным шрифтом отмечены конфигурации, установленные на основании непосредственного анализа спектров или магнитных данных. В скобки взяты конфигурации, относительно которых нет достаточно убедительных косвенных данных и которые поэтому являются в большей или меньшей степени гадательными. Для каждой конфигурации указан наиболее глубокий уровень основного термина, определенного по правилу Гунда.

В заключение этого параграфа мы приведем некоторые общие выводы, которые можно сделать в результате анализа спектров редких земель

и часть которых следует непосредственно из рассмотрения таблицы 43.

Прежде всего бросается в глаза сходство конфигураций нейтральных атомов редких земель с конфигурациями соответствующих ионов. Для каждого элемента является характерной оболочка $4f$, заполненная определенным числом k электронов. При ионизации атома отрываются в первую очередь электроны $5d$ и $6s$, а оболочка $4f^k$ не изменяется. Наличие той же самой оболочки $4f^k$ у нормального атома и у его ионов приводит к сходству в общей структуре соответствующих спектров. Наоборот, нельзя ожидать особенно большого сходства между нейтральным атомом данного элемента, однократно ионизированным атомом соседнего элемента и дважды ионизированным атомом следующего за этим элемента, которое обычно наблюдается для других групп элементов в периодической системе.

Во-вторых, так как наиболее интенсивными переходами в спектре являются обычно переходы $s \rightarrow p$, то для нейтральных и однократно

ТА 43

и ионизированных атомов редких земель

Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tu 69	Yb 70	Lu 71
Gd I $4f^7 5d 6s^2$ 9D_2	Tb I $4f^8 5d 6s^2$ $^8H_{17/2}$	Dy I $4f^{10} 6s^2$ 3I_8	Ho I $4f^{11} 6s^2$ $^4I_{15/2}$	Er I $4f^{12} 6s^2$ 3H_6	Tu I $4f^{13} 6s^2$ $^2F_{7/2}$	Yb I $4f^{14} 6s^2$ 1S_0	Lu I $4f^{14} 5d 6s^2$ $^2D_{3/2}$
Gd II $4f^7 5d 6s$ $^{10}D_{3/2}$	Tb II $(4f^8 5d 6s)$ 9H_9	Dy II $4f^{10} 6s$ $^6I_{17/2}$	Ho II $4f^{11} 6s$ 5I_8	Er II $4f^{12} 6s$ $^4H_{13/2}$	Tu II $4f^{13} 6s$ 3F_4	Yb II $4f^{14} 6s$ $^2S_{1/2}$	Lu II $4f^{14} 6s^2$ 1S_0
Gd III $(4f^7 5d)$ 6D_2	Tb III $(4f^8 5d)$ $^8H_{17/2}$	Dy III $4f^{10}$ 5I_8	Ho III $4f^{11}$ $^4I_{15/2}$	Er III $4f^{12}$ 3H_6	Tu III $4f^{13}$ $^2F_{7/2}$	Yb III $4f^{14}$ 1S_0	Lu III $4f^{14} 6s$ $^2S_{1/2}$
Gd IV $4f^7$ $^8S_{7/2}$	Tb IV $4f^8$ 7F_6	Dy IV $4f^9$ $^6H_{15/2}$	Ho IV $4f^{10}$ 5I_8	Er IV $4f^{11}$ $^4I_{15/2}$	Tu IV $4f^{12}$ 3H_6	Yb IV $4f^{13}$ $^2F_{7/2}$	Lu IV $4f^{14}$ 1S_0

ионизированных атомов можно ожидать в качестве наиболее вероятных переходов, связанные с возбуждением электрона $6s$, а именно переходы типа

$$4f^k 6s^2 \rightarrow 4f^k 6s 6p$$

$$4f^k 6s \rightarrow 4f^k 6p.$$

Такие переходы будут давать спектр, обладающий сравнительно простой структурой и состоящий из интенсивных линий, — „простой“ спектр.

В-третьих, легко определить, какие спектры будут наиболее трудными для анализа. Особенно запутанные спектры получаются для атомов, для которых основные переходы происходят между конфигурациями, содержащими электроны $5d$, а переходы типа $s \rightarrow p$ не играют роли. Для атомов с нормальными конфигурациями, не содержащими электрона $5d$, такой электрон может получаться путем возбуждения одного из электронов $4f$. В частности для дважды и трижды ионизированных атомов с нормальными конфигурациями типа $4f^k$ при возбуждении будет получаться в первую очередь конфигурация типа $4f^{k-1}5d$, основным переходом будет переход

$$4f^k \rightarrow 4f^{k-1}5d,$$

и получатся весьма сложные спектры, трудные для анализа. Таким образом, наиболее трудны для анализа будут спектры атомов и ионов, имеющих нормальные конфигурации, содержащие d -электроны, или нормальные конфигурации, состоящие только из эквивалентных f -электронов (при отсутствии электронов $6s$).

В-четвертых, мы видим, что наиболее сомнительными в табл. 43 являются места переходов от одного типа конфигураций к другому (Nd, Tb). Для построения окончательной таблицы нормальных конфигураций и более подробного изучения относительной прочности электронов $4f$, $5d$ и $6s$ необходима дальнейшая работа по анализу спектров. Особенный интерес с этой точки зрения представляют анализ спектров Pr и Nd, с одной стороны, и спектров Gd и Tb, с другой. При этом нельзя ограничиваться анализом спектров нормальных атомов, а необходимо распутать и спектры соответствующих ионизированных атомов. Несомненно, что в основных чертах табл. 43 соответствует действительности, однако лишь на основании дальнейшего анализа спектров можно будет построить окончательную таблицу нормальных конфигураций, правильную и во всех деталях.

Наконец, следует подчеркнуть, что имеющиеся данные анализа спектров совершенно не позволяют еще определить потенциалы ионизации как нормальных, так и ионизированных атомов редких земель, за немногими исключениями. Единственные имеющиеся данные об ионизационных потенциалах нормальных атомов, полученные Ролла и Пиккарди путем изучения равновесия ионизации, должны быть обязательно проверены путем изучения спектров. Задача определения ионизационных потенциалов редких земель путем анализа спектров пока еще является неразрешенной. С этой точки зрения особое значение имеет изучение высоких уровней атомов и ионов редких земель, что требует получения новых экспериментальных данных, особенно относительно коротковолновой области спектров.

§ 13. АНАЛИЗ СПЕКТРОВ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ, СТОЯЩИХ В НАЧАЛЕ ГРУППЫ

Мы теперь рассмотрим последовательно результаты и перспективы анализа всех редкоземельных элементов.

Первые три редкоземельных элемента, — Ce, Pr и Nd, как мы уже видели в предыдущем параграфе, обладают весьма сложными спектрами, несмотря на то, что мультиплетность термов еще невелика.

Церий. Спектр церия, как элемента, стоящего первым в группе редких земель, всегда привлекал значительное внимание.

Ce IV. Анализ спектра трижды ионизированного церия был произведен Лангом.¹ Этот спектр, исследованный самим Лангом в области 3600—500 Å, представляет собой дублетный спектр, однако сильно отличающийся от спектров щелочных металлов. Основным термом является глубокий терм $4f^2F$, лежащий примерно на 50000 см^{-1} ниже следующего терма $5d^3D$. Помимо этого, найдены нижние термы S , P и D , причем наблюдаются почти все переходы, которые следует ожидать между соответствующими термами. Мы приводим в табл. 44 найденные уровни с указанием дублетного расщепления термов, а на рис. 14 схему наблюдающихся переходов.

ТАБЛИЦА 44
Уровни энергии Ce IV в см^{-1}

$4f^2F_{5/2}$	0	$6p^2P_{1/2}$	122585	$5f^2F_{3/2}$	184545
$4f^2F_{7/2}$	2253	$6p^2P_{3/2}$	127292	$5f^2F_{7/2}$	184746
$5d^2D_{3/2}$	49737	$6d^2D_{3/2}$	178913	$7d^2D_{3/2}$	221661
$5d^2D_{5/2}$	52226	$6d^2D_{5/2}$	177198	$7d^2D_{5/2}$	221838
$6s^2S_{1/2}$	86602	$7s^2S_{1/2}$	183502	$8s^2S_{1/2}$	225128
				$5g^2G$	225625
				$6g^2G$	248133

Из положения трех S -термов ($6s^2S$, $7s^2S$, $8s^2S$) получается граница ионизации, соответствующая потенциалу ионизации 36,5 V.

Величины дублетного расщепления имеют для более глубоких термов порядок величины в несколько тысяч см^{-1} , который и следовало ожидать. Обращает на себя внимание лишь обращение дублета $6d^2D_{5/2, 3/2}$.

Очень глубокое положение основного терма $4f^2F$ показывает, что электрон $4f$ связан гораздо прочнее электрона $5d$. Однако, сама величина расстояния между термами $4f^2F$ и $5d^3D$ (50000 см^{-1}) вызывает некоторые вопросы. В спектре поглощения растворов солей Ce имеется полоса поглощения около 33000 см^{-1} ; исходя из данных Ланга, трудно понять, как она получается. Для придания большей достоверности анализу спектра Ce IV было бы весьма желательно исследование спектра Ce в еще более короткой области (вплоть до 350 Å) для нахождения дальнейших комбинаций глубоких термов $4f^2F$ и $5d^3D$.

Несмотря на указанные неясности, анализ Ланга и в настоящем виде представляется довольно убедительным.

Ce III. Подробный анализ этого спектра был произведен Ресселем, Кингом и Лангом.² Удалось найти 76 уровней, переходы между кото-

¹ R. Lang, *Canad. J. of Research* 13 A, 1, 1935; 14 A, 127, 1936.

² H. Russel, R. King and R. Lang, *Phys. Rev.* 52, 456, 1937.

рыми объясняют почти все линии в области длин волн, превышающих 2000 Å. Классификацию линий подтверждают и данные о зеемановском расщеплении некоторых линий.¹ Вообще, анализ является совершенно убедительным. Данные для уровней приведены в табл. 45 (стр. 133), а расположение показано на рис. 15. Наиболее глубокой найденной конфигурацией является $4f5d$, при-

чем для этой конфигурации найдены все 20 возможных уровней 1PDFGH и 3PDFGH . Далее идут четыре уровня конфигурации $4f6s$ (3F и 1F), не комбинирующие с уровнями конфигурации $4f5d$, так как конфигурации $4f5d$ и $4f6s$ одной четности, а именно, и та и другая являются нечетными. С обеими группами нижних уровней комбинируют четные уровни, возникающие из конфигураций $5d^3$, $4f6p$, $5d6s$ и лежащие более высоко, образуя среднюю группу уровней. Для этих конфигураций также наблюдаются все возможные уровни, за исключением уровня $5d^2\ ^1S_0$. Наконец, имеется группа высоких нечетных уровней, комбинирующих со средними уровнями. Комбинации нижних уровней со средними дает резкие линии, комбинации верхних со средними — диффузные, как и следует ожидать, поскольку верхние уровни должны быть более чувствительными к внешним воздействиям.

Наибольший интерес представляет вопрос о взаимном расположении уровней, отно-

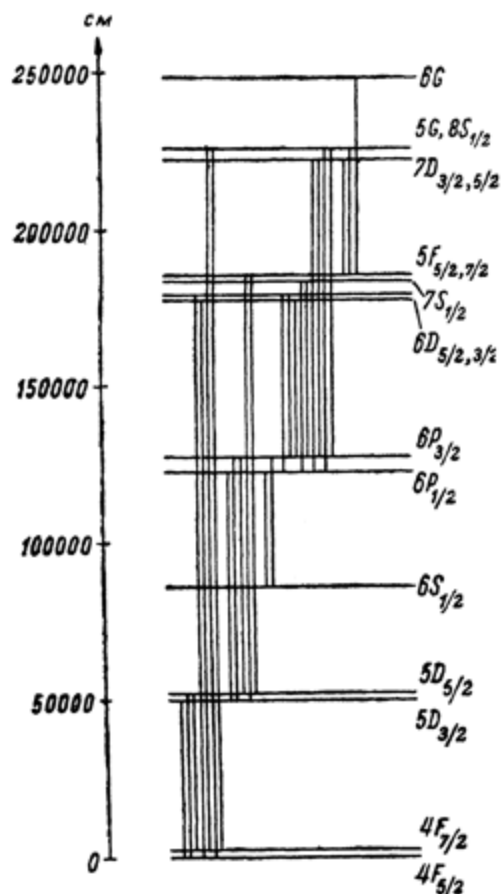


Рис. 14. Схема переходов в спектре Se IV.

сящихся к различным конфигурациям. Уровни конфигурации $5d^3$ расположены примерно на 30000 см^{-1} выше уровней конфигурации $4f5d$. Даже если принять во внимание, что взаимное отталкивание электронов $5d$ увеличивает энергию конфигурации $5d^3$, нужно полагать, что электрон $4f$ связан прочнее электрона $5d$. Об этом свидетельствует и значительно более глубокое (примерно на 40000 см^{-1}) положение уровней $4f6s$ по сравнению с уровнями $5d6s$. Поэтому следует ожидать, что не обнаруженная до сих пор конфигурация $4f^2$ лежит глубже, чем $4f5d$, и является нормальной. Однако, очень глу-

¹ De Bruin, Proc. Kon. Acad. Wet. Amsterdam 40, 334, 1937.

боко она лежать не может, так как возможные переходы $4f^2 \rightarrow 4f5d$ в изученной области спектра не удалось найти. Поэтому вероятнее всего, что уровни конфигурации $4f^2$ лежат лишь немногим глубже (не более чем на 10000 см^{-1}), чем $4f5d$, благодаря чему переходы $4f5d \rightarrow 4f^2$ попадают, по крайней мере частично, в инфракрасную область. Отсутствие переходов $4f^2 \rightarrow 4f6s$ понятно, так как эти переходы, хотя и не являются

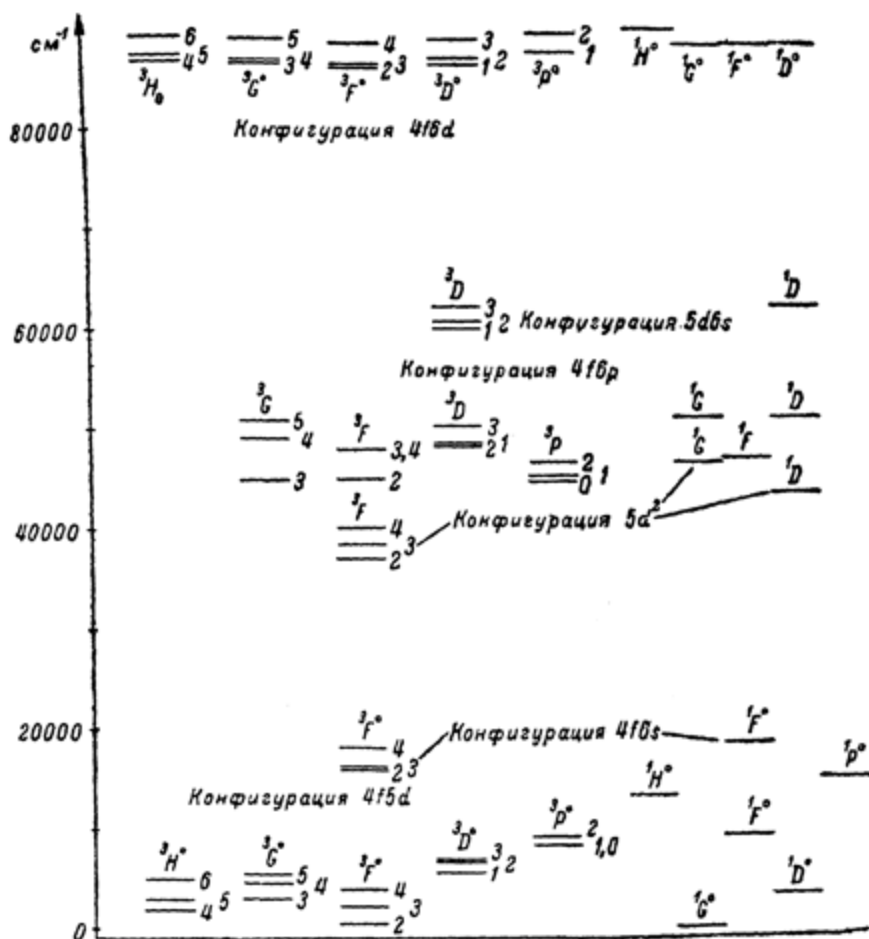


Рис. 15. Схема уровней Ce III.

строго запрещенными, мало вероятны, как соответствующие изменению азимутального квантового числа l одного из электронов на 3. Зато следует ожидать переходов $4f^2 \rightarrow 4f6d$, которые должны лежать в области около 90000 см^{-1} , т. е. 1100 \AA .

Таким образом, имеются все основания ожидать, что нормальной является не конфигурация $4f5d$, а конфигурация $4f^2$.

Что касается взаимного расположения уровней, возникающих из заданной конфигурации, то для глубоких конфигураций, вообще говоря,

триплеты лежат глубже одиночников. Однако наиболее глубоким термом для конфигурации $4f5d$ является одиночный терм 1G . Если бы эта конфигурация была бы нормальной, против чего мы привели выше ряд доводов, то это представляло бы собой исключение из правила Гунда, что наиболее глубокий терм всегда имеет наибольшее возможное S и наибольшее возможное при этом L .

Если для глубоких конфигураций расположение уровней в грубых чертах согласуется со схемой связи Ресселя-Саундерса, то для высоких уровней, в частности для уровней конфигурации $4f\bar{d}$, мы имеем уже приближение к схеме связи (j, j).

Дальнейшее исследование спектра $Ce III$ должно быть направлено в первую очередь на выяснение вопроса о конфигурации $4f^2$. Здесь существенно как исследование спектров в красной и близкой инфракрасной области, так и в шумановской области, для которой известно, что спектр очень богат линиями.

$Ce II$. Первая попытка анализа спектра $Ce II$ принадлежит Гаспасу,¹ который приписал 430 линий переходам между 137 состояниями. Однако, вероятность случайных совпадений при той точности измерений, которую допускал Гаспас (в среднем $0,2 \text{ см}^{-1}$ с отклонениями до $0,7 \text{ см}^{-1}$), очень велика, что сам Гаспас совершенно не учитывал, и его анализ несомненно является ошибочным. Гораздо более убедительным является анализ, произведенный Альбертсоном и Гаррисоном,² которые весьма детально изучили спектр $Ce II$ и построили схему переходов между 300 уровнями, объясняющую свыше 3400 линий. При этом отклонения наблюдаемых частот от вычисленных, исходя из найденных значений термов, обычно меньше $0,03 \text{ см}^{-1}$. При этих условиях вероятность случайной схемы исчезающе мала. Данные анализа находятся в согласии с температурной классификацией линий и подтверждаются наблюдениями эффекта Зеемана, произведенными, с одной стороны, Альбертсоном и Гаррисоном, а с другой, Герасимовым.³ Последний исследовал линии церия в магнитном поле до 35000 гаусс при помощи шестиметровой дифракционной решетки; полученные результаты, за немногими исключениями, подтверждают значения J различных уровней, найденные Альбертсоном и Гаррисоном.

Нормальной конфигурацией $Ce II$ является, согласно Альбертсону и Гаррисону, $4f^2(^3H)6s$. Уровни этой конфигурации комбинируют с уровнями конфигурации $4f^2(^3H)6p$, причем для обеих конфигураций найдены все возможные уровни. Наиболее глубокие уровни нечетной конфигурации $4f5d6s$ лежат, повидимому, лишь на несколько тысяч см^{-1} выше уровней четной нормальной конфигурации $4f^2(^3H)6s$, так что соответствующие переходы попадают в инфракрасную область. Конфигурация $4f5d6s$, видимо, сильно взаимодействует с конфигурацией $4f5d^2$. При таком взаимодействии, собственно говоря, и не имеет смысла говорить об этих конфигурациях в отдельности, и понятно, что не удастся обнаружить отдельных мультиплетов. Во всяком случае, большое число нечетных уровней с одинаковыми J в сравнительно

¹ Has-pas, ZS. f. Phys. 96, 410, 1935.

² W. Albertson and G. Harrison, Phys. Rev. 52, 1209, 1937; 53, 940, 1938; 55, 1119, 1939; 57, 1073, 1940.

³ Ф. Герасимов, Ж.Э.Т.Ф., 9, 1036, 1939.

ТАБЛИЦА 45

Уровни энергии Ce III

Глубокие уровни (нечетные)				
Конфигурация	Терм	Уровень		Разность уровней
		<i>J</i>	Положение	
4f5d	$^1G^{\circ}$	4	0,00	
	$^3F^{\circ}$	2	545,06	1680,54
		3	2325,60	1647,95
		4	3873,55	
	$^3H^{\circ}$	4	1850,80	1233,70
		5	3084,50	1989,17
		6	5073,67	
	$^3G^{\circ}$	3	2988,50	1571,53
		4	4560,03	1488,83
		5	6048,86	
	$^1D^{\circ}$	2	3294,49	
	$^3D^{\circ}$	1	5645,27	978,37
		2	6623,64	226,09
		3	6849,73	
	$^3P^{\circ}$	0	8300,30	35,47
		1	8335,77	1028,59
		2	9364,86	
	$^1F^{\circ}$	3	9223,85	
	$^1H^{\circ}$	5	12875,22	
	$^1P^{\circ}$	1	15166,50	
4f6s	$^3F^{\circ}$	2	15958,27	228,25
		3	16186,52	2012,58
		4	18198,60	
	$^1F^{\circ}$	3	18571,47	

Средние уровни (четные)				
Конфигурация	Терм	Уровень		Разность уровней
		<i>J</i>	Положение	
5d ²	³ F	2	37163,31	1498,32
		3	38661,63	1578,82
		4	40240,45	
	¹ D	2	43612,74	
4f6p	³ P	0	44798,84	598,09
		1	45396,93	1369,59
		2	46766,52	
	¹ G	4	46780,19	
5d6s	³ G	3	44989,30	4173,93
		4	49163,23	1752,88
		5	50916,11	
	³ F	2	45127,12	2857,23
		3	47984,35	27,43
		4	48011,78	
	¹ F	3	47097,24	
5d6s	³ D	1	48654,50	— 291,63
		2	48362,87	1975,48
		3	50338,35	
	¹ G	4	51271,60	
	¹ D	2	51278,60	
5d6s	³ D	1	60056,73	675,52
		2	60732,25	1540,12
		3	62272,37	
5d6s	¹ D	2	62556,2	

Продолж. табл. 45

Высокие уровни (нечетные)				
Конфигурация	Терм	Уровень		Разность уровней
		<i>J</i>	Положение	
4f6d	$^3F^{\circ}$	2	86070,10	312,26 2177,36
		3	86382,36	
		4	88559,72	
	$^3D^{\circ}$	1	86315,47	628,07 1857,15
		2	86943,54	
		3	88800,69	
	$^3G^{\circ}$	3	86463,55	343,27 2093,58
		4	86806,82?	
		5	88900,40	
	$^3H^{\circ}$	4	86765,35	613,72 1867,48
		5	87379,07	
		6	89246,55	
	$^3P^{\circ}$	0	—	1826,69
		1	87598,66	
		2	89425,35	
	$^1F^{\circ}$	3	88642,47	
	$^1G^{\circ}$	4	88480,12	
	$^1D^{\circ}$	2	88738,90	
	$^1H^{\circ}$	5	89946,60	
5d6p?	1°	4?	88455,93	
	2°	3	88674,42	
	3°	1	92288,61	
	4°	2	92548,41	
	5°	3	92744,25	
	6°	2	93097,15	
	7° *	3	94686,28	
	8°	4	93890,54	
	9°	2	97689,62	
	10°	1	98987,75	

узкой области частот, не может быть объяснено наличием одной лишь конфигурации $4f5d6s$. Так, в интервале 8000 см^{-1} имеется не менее 13 уровней с $J=7/2$, тогда как конфигурация $4f5d6s$ дает лишь 8 таких уровней (см. табл. 30).

Ce I. Попытка анализа спектра нейтрального атома церия принадлежит Карлсону.¹ Однако совершенно несомненно, что этот анализ ошибочен. По Карлсону, переходы между 105 уровнями дают 540 линий из общего числа 3000. Так же как и в случае анализа спектра Ce II Гаспасом, вероятность случайного получения такой схемы переходов весьма велика. По оценке Альбертсона² можно составить несколько десятков тысяч подобных „схем“ переходов. Далее, сравнение со спектром испускания, полученным Полем, показывает на полную нереальность анализа. Большая часть линий, соответствующих, по Карлсону, комбинациям основного терма, не наблюдается вовсе в поглощении. Это является особенно убедительным доводом против анализа Карлсона.

Таким образом, в настоящее время спектр Ce I остается еще нераспутанным, несмотря на то, что известен не только спектр испускания, но и спектр поглощения.³ Задача анализа этого спектра представляется весьма сложной.

Празеодим и неодим. Если в отношении спектра ионизированного церия достигнуты значительные успехи, что должно облегчить и анализ спектра нейтрального церия, то спектры празеодима и неодима, как нейтральных, так и ионизированных атомов, пока еще совсем не распутаны, и задача их анализа представляется еще труднее, чем в случае нейтрального церия. В первую очередь следует взяться за анализ спектров, соответствующих двойной и тройной ионизации. Для этого нужны специальные экспериментальные исследования. К задаче анализа спектров нейтральных и однократно ионизированных атомов Pr и Nd имеет смысл приступить лишь после того, как будут распутаны, с одной стороны, спектры дважды и трижды ионизированных атомов, а, с другой стороны, спектр нейтрального церия. Существенную помощь в анализе должно оказать изучение эффекта Зеемана. Такое исследование в последнее время ведется Гаррисоном с сотрудниками.⁴

§ 14. АНАЛИЗ СПЕКТРОВ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ, СТОЯЩИХ В СЕРЕДИНЕ ГРУППЫ

Для элементов, стоящих в середине редкоземельной группы — Sm, Eu, Gd и Tb, мы имеем гораздо более благоприятное (за исключением тербия) положение с точки зрения анализа спектров, чем для элементов, стоящих в начале группы.

Благодаря наличию f -оболочки, заполненной примерно наполовину, и поэтому дающей лишь один терм наибольшей мультиплетности (8S для конфигурации $4f^7$, 7F для конфигураций $4f^6$ и $4f^8$), имеется лишь небольшое число глубоких уровней, что сильно облегчает анализ, осо-

¹ Karlson, ZS. f. Phys. 85, 482, 1933.

² W. Albertson, Astrophys. Journ. 84, 26, 1936.

³ F. Paul, Phys. Rev. 49, 156, 1936.

⁴ G. Harrison and F. Bitter. Phys. Rev. 47, 15, 1940.

бенно в том случае, когда известен спектр поглощения. Этим объясняется, что удалось успешно проанализировать спектры нормальных и однократно ионизированных атомов Sm и Eu и получить значительное число существенных данных.

Самарий. Мы прежде всего рассмотрим результаты анализа спектра нейтрального атома Sm.

Sm I. Этот спектр был проанализирован Альбертсоном¹, который использовал данные Кинга о спектре испускания² и данные Поля о спектре поглощения.³ Спектр испускания содержит в области 2700—8700 Å около 2800 линий, из которых 422 принадлежат к низкотемпературным классам Кинга I и II, а остальные относятся к классам III, IV и V. Спектр поглощения также весьма богат линиями и содержит около 1500 линий в области 2500—8300 Å. В области длин волн, превышающих 8300 Å, линий поглощения обнаружить не удалось. Почти все линии I и II классов (405 из 422) встречаются в спектре поглощения, причем к ним относятся наиболее интенсивные линии поглощения. В коротковолновой области (3000 Å и короче) многие линии появляются только в спектре поглощения. Общее число известных линий Sm I превышает 3300. Альбертсону удалось классифицировать около 500 линий, в том числе все линии класса I, почти все линии класса II и некоторое число линий остальных классов. Почти все эти линии получаются при переходах с семи нижних уровней на 180 верхних. Нижние уровни все заключаются в интервале около 4000 см⁻¹ и обладают значениями J , приведенными в табл. 46.

ТАБЛИЦА 46
Глубокие уровни Sm I

Номер уровня по порядку	Положение уровня (в см ⁻¹)	Разности	J	Число комбинаций с верхними уровнями
1	0		0	20
2	292,58	292,58	1	47
3	811,92	519,34	2	75
4	1489,55	677,63	3	92
5	2273,09	783,54	4	99
6	3125,46	852,37	5	78
7	4020,66	895,20	6	39

Никаких других уровней той же четности в области до 12000 см⁻¹ не обнаружено. Большое число комбинаций этих уровней с верхними уровнями делает анализ совершенно достоверным. Мы имеем не что иное, как мультиплет 7F , получающийся из конфигурации $4f^6 6s^2$, который должен лежать изолированно от остальных термов данной конфигурации на значительной глубине (см. стр. 105). Не только порядок уровней в мультиплете правильный, но даже до некоторой степени выполняется правило интервалов. Согласно этому правилу расстояния:

¹ W. Albertson, Phys. Rev. 47, 370, 1935; Phys. Rev. 52, 644, 1937.

² A. King, Astroph. Journ. 82, 140, 1935.

³ F. Paul, Phys. Rev. 49, 156, 1936.

между соседними уровнями должны находиться в отношении 1:2:3:4:5:6. Вместо этого мы имеем отношения 1,5:2,6:3,6:4,1:4,5:4,7, что хотя и не совпадает с теоретическими значениями, но обнаруживает правильный ход.

Нечетные уровни, с которыми комбинируют четные нижние уровни, расположены от 14000 до 36000 см^{-1} и должны принадлежать к конфигурациям, получающимся из конфигурации $4f^6 6s^2$ возбуждением одного электрона. Следует ожидать, что из этих конфигураций глубже всего будет лежать $4f^6 6s 6p$, а затем $4f^5 5d 6s^2$. Для первой конфигурации наиболее глубокие мультиплеты возникнут при прибавлении к $4f^6 {}^7F$ электронов $6s$ и $6p$. Это будут

$${}^3DFG \quad {}^7DFG \quad {}^5DFG.$$

2 2 2

Действительно, удалось среди верхних уровней выделить мультиплеты 3G , 3F , 3D (нонеты!), а также, повидимому, один из мультиплетов 7F . Помимо комбинаций нижних четных уровней с нечетными уровнями были еще обнаружены комбинации этих нечетных уровней, а именно нонетных термов 3G , 3F и 3D , с семью более высокими четными уровнями, лежащими от 28700 до 32000 см^{-1} и образующими мультиплет 3F ($J=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$), который должен быть наиболее глубоким для конфигурации $4f^6 6s 7s$. Этот терм образует второй член серии $4f^6 ({}^7F) 6s ns$ ($n=6, 7, \dots$), первым членом которой является основной терм $4f^6 6s^2 {}^7F$. Так как оба терма (7F и 3F) получаются из той же конфигурации $4f^6 ({}^7F)$ (в одном случае прибавляется $6s^2 {}^1S_0$, в другом $6s 7s {}^3S_1$), то они должны быть очень схожи. Действительно, для интервалов между соседними уровнями получаем следующую таблицу (табл. 47).

ТАБЛИЦА 47

Сравнение интервалов для термов 7F и 3F

$4f^6 6s^2 {}^7F$	292,58	519,34	677,63	783,54	852,37	895,20
$4f^6 6s 7s {}^3F$	329,06	514,66	639,38	730,75	803,71	842,06

Сходство термов, как видно, очень большое. Переходами с уровня 3F объясняются некоторые линии, лежащие в красной области и принадлежащие ко II температурному классу, но не встречающиеся в поглощении.

Теперь мы приведем схему мультиплетов, найденных в спектре Sm I (рис. 16). Как видно, в анализе спектра Sm I достигнуты значительные результаты. Дальнейший анализ спектра представляет, однако, большие трудности. Неклассифицированные линии в области длин волн, превышающих 4000 Å, многие из которых очень интенсивны в испускании, но не появляются в поглощении (по крайней мере со значительной интенсивностью) вероятно принадлежат, главным образом, переходам между весьма многочисленными уровнями конфигураций $4f^6 5d 6s$ и $4f^6 5d 6p$. Благодаря большой плотности линий в спектре

вероятность случайных повторений разностей частот весьма велика, что делает анализ трудной задачей.

Многочисленные линии поглощения в области длин волн короче 4000 Å, несомненно, соответствуют переходам с уровней основного

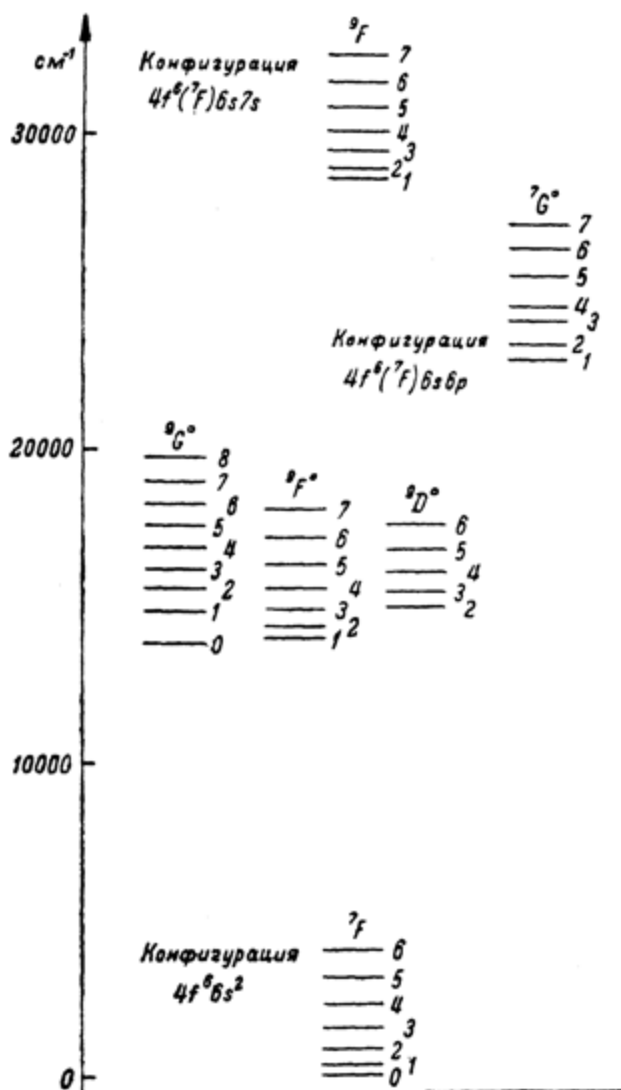


Рис. 16. Схема мультиплетов Sm I.

мультиплета, так как вероятность возбуждения более высоких уровней в печи Кинга очень мала. Каждый верхний уровень может давать максимально три комбинации с уровнями основного термина 7F , но легко может случиться, что лишь одна из этих комбинаций будет наблюдаться в спектре поглощения, и тогда классификация соответствующей

линии будет невозможна. Каждой неклассифицированной линии поглощения будет соответствовать новый верхний уровень, однако остается неизвестным, при комбинации с каким именно нижним уровнем из семи возможных получается данная линия. Таким образом, положение верхнего уровня можно определить лишь с точностью до 4000 см^{-1} , определяемой шириной основного мультиплета 7F . Наличие в области короче 4000 Å примерно 900 неклассифицированных линий поглощения указывает на существование такого же числа высоких уровней. Для установления точных положений этих уровней необходимо нахождение их новых комбинаций в спектре испускания.

Мы действительно видим, что задача дальнейшего анализа спектра Sm I очень сложна. В качестве более простой частной задачи следует указать на задачу нахождения дальних членов серии $4f^6({}^7F)6s\,ns$ для нахождения границы ионизации. По двум известным термам возможно лишь очень грубое определение этой границы, которая оказывается лежащей при 5,4 V.

Sm II. Анализ этого спектра также произведен Альбертсоном.¹ Спектр испускания Sm II состоит примерно из 1800 линий в области $2900\text{—}8700 \text{ Å}$, принадлежащих к температурным классам III, IV и V. Удалось классифицировать около 1200 линий и в том числе все наиболее интенсивные линии. Таким образом, анализ является гораздо более полным, чем в случае Sm I. Наиболее глубокими являются тринадцать четных уровней, которые характеризуются данными, приведенными в табл. 48.

ТАБЛИЦА 48
Глубокие уровни Sm II

Положение уровня	Разность	<i>J</i>	Положение уровня	Разность	<i>J</i>
0	326,64	1/2	1518,29	484,94	1/2
326,24	511,58	3/2	2003,23	685,46	3/2
838,22	650,94	5/2	2688,69	810,43	5/2
1489,16	748,81	7/2	3499,12	886,91	7/2
2237,97	814,68	9/2	4386,03	931,53	9/2
3052,65	856,97	11/2	5317,56		11/2
3909,62		13/2			

Совершенно несомненно, что мы имеем термы 8F и 6F , получающиеся из конфигурации $4f^6({}^7F)6s$. Мультиплетное расщепление очень близко к мультиплетному расщеплению терма $4f^66s^2{}^7F$ Sm I и особенно к мультиплетному расщеплению терма $4f^66s7s{}^9F$ Sm I. Можно вычислить² расщепления термов 8F и 6F , зная расщепление терма $4f^66s^2{}^7F$ Sm I и пользуясь методом Мерриля.³ Вычисленные значения совпадают с экспериментальными в пределах 2 см^{-1} . Расстояние центров тяжести мультиплетов 8F и 6F равно 1520 см^{-1} . Его величина обуславливается взаимодействием *s*-электрона с оболочкой $4f$.

¹ W. Albertson, *Astroph. Journ.* **84**, 26, 1936.

² W. Albertson, *Astroph. Journ.* **84**, 26, 1936 (стр. 68).

³ R. Merrill, *Phys. Rev.* **46**, 487, 1934.

Помимо 13 глубоких четных уровней, приведенных в таб. 48, имеется еще 28 четных уровней, лежащих примерно на 10000 см^{-1} выше. Эти уровни соответствуют конфигурации $4f^6(^7F)5d$ (дающей термы $^8HG FDP$ и $^6HG FDP$), а именно они являются октетными

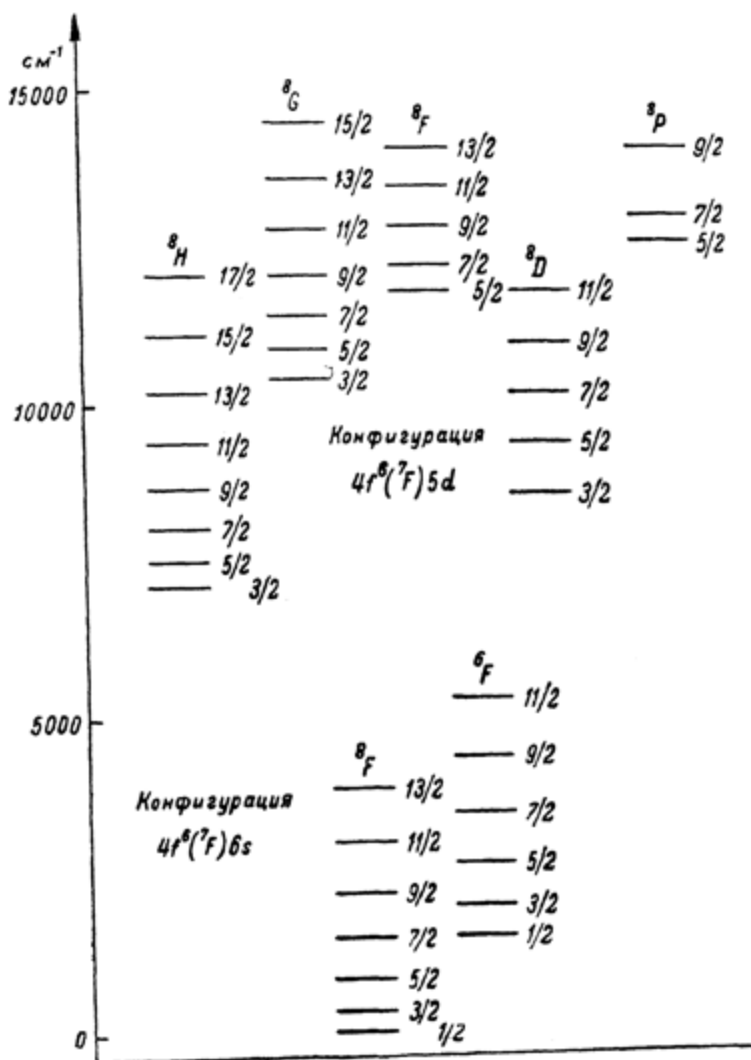


Рис. 17. Схема нижних уровней Sm II.

уровнями, получающимися из этой конфигурации. Это с несомненностью доказывается их расположением и числом, — все пять октетов получаются почти полностью, причем до некоторой степени соблюдается и правило интервалов. Найденные уровни конфигураций $4f^6(^7F)6s$ и $4f^6(^7F)5d$ показаны на схеме (рис. 17). Эти четные уровни комбинируют с многочисленными (свыше 170) верхними нечетными уровнями, лежа-

ТАБЛИЦА 49
Глубокие уровни Eu I

Конфигурация	Терм	Уровень		Разность уровней
		<i>J</i>	Положение	
$4f^7(^6S)6s^2$	a^6S°	7/2	0,00	
$4f^7(^6S)6s5d$	$a^{10}D^{\circ}$	5/2	12923,72	125,18
		7/2	13048,90	173,14
		9/2	13222,04	235,17
		11/2	13457,21	321,47
		13/2	13778,68	
	a^8D°	3/2	15137,72	111,04
		5/2	15248,76	172,49
		7/2	15421,25	259,03
		9/2	15680,28	399,48
		11/2	16079,76	
	a^6D°	1/2	19599,16	— 55,47
		3/2	19543,69	— 81,64
		5/2	19462,05	— 97,55
		7/2	19364,50	— 91,26
		9/2	19273,24	
	b^8D°	3/2	19794,21	— 30,43
		5/2	19763,78	— 51,63
		7/2	19712,15	— 80,89
		9/2	19631,26	— 184,07
		11/2	19447,19	
$4f^7(^6S)6s6p$	$z^{10}P$	7/2	14067,86	495,71
		9/2	14563,57	1018,01
		11/2	15581,58	
	z^8P	5/2	15890,53	61,78
		7/2	15952,31	659,48
		9/2	16611,79	
	z^6P	3/2	17945,49	— 238,07
		5/2	17707,42	— 366,77
		7/2	17340,65	
	y^8P	5/2	21444,58	160,59
		7/2	21605,17	156,09
		9/2	21761,26	

щими в области от 21000 до 36000 см^{-1} . Для этих верхних уровней определены значения J , однако не удалось произвести классификацию по значениям L и S и определить конфигурации. Можно ожидать, что наиболее интенсивные линии будут соответствовать комбинациям нижних уровней с уровнями конфигурации $4f^6(^7F)6p$, т. е. будут иметься сильные переходы $4f^6(^7F)6s \rightarrow 4f^6(^7F)6p$, аналогичные переходам $4f^6(^7F)6s^2 \rightarrow 4f^6(^7F)6s6p$ в спектре SmI. Повидимому, вообще, для верхних уровней схема связи Расселя-Саундерса уже плохо применима, и не имеет физического смысла группировать уровни в мультиплеты. Более того, возможно, что нельзя приписать уровни определенной конфигурации, так как помимо $4f^66p$ возможны и другие близко расположенные конфигурации той же четности, например, $4f^7$. Если взаимодействие конфигураций достаточно велико, то приписывание уровней определенной конфигурации также теряет физический смысл, как уже ранее подчеркивалось (см. стр. 132).

Для ряда линий SmII был исследован продольный эффект Зеемана в поле порядка 30000 гаусс.¹ Получающиеся данные подтверждают классификацию линий и позволяют определить значения множителей Ландэ g' для различных термов. Наблюдаемые значения g находятся в хорошем согласии с вычисленными по формуле (47), особенно для уровней основных мультиплетов 8F и 6F .

В настоящее время спектр SmII является одним из наиболее полно проанализированных типичных редкоземельных спектров.

Анализ спектров многократно ионизированных атомов редких земель до сих пор не производился. Для SmIII нормальной несомненно является конфигурация $4f^6$, дающая основной терм 7F , подобно SmI. Термы $4f^6^7F$ SmIII и $4f^66s^2^7F$ SmI должны быть очень сходны.

Европей. Так же, как и в случае самария, мы сперва рассмотрим спектр нейтрального атома.

EuI. „Простой“ спектр по своей структуре является двухэлектронным. Детальный анализ спектра EuI был произведен Расселом и Кингом², которым удалось классифицировать около 1150 линий, получающихся при переходах между 99 нечетными и 183 четными уровнями. Из примерно 200 наиболее интенсивных линий лишь одна осталась неидентифицированной. Таким образом, анализ является весьма полным.

Основным является уровень $4f^76s^2^8S_{7/2}$, получающийся при добавлении двух электронов $6s$ к терму $4f^7^8S_{7/2}$ EuIII. При добавлении к этому же терму других электронов получают многочисленные диктетные, октетные и секстетные уровни, как четные, так и нечетные. Особенно интенсивные линии получают при комбинациях основного уровня с уровнями конфигурации $4f^7(^8S)6s6p$; все эти линии принадлежат к классу I Кинга.

В табл. 49 приведены данные для наиболее глубоких уровней EuI. На рис. 18 приведена схема уровней, получающихся из конфигурации $4f^7^8S_{7/2}$ добавлением двух электронов. Мы имеем несколько сходящихся последовательностей уровней, что позволяет определить потенциал.

¹ W. Albertson, *Astroph. Journ.* **84**, 26, 1934.

² H. Russel and A. King, *Phys. Rev.* **46**, 1023, 1934; *Astrophys Journ.* **90**, 155,

Альбертсоном, основным термом является $^3S_4^0$, получающийся из конфигурации $4f^7(^8S)6s$. Другой возможный терм $^2S_3^0$ лежит на 1670 см^{-1} выше. Эти два нечетные уровня и более высокие нечетные уровни, возникающие из конфигурации $4f^75d$, комбинируют с еще более высокими четными уровнями. Всего найдено 18 уровней, переходы между

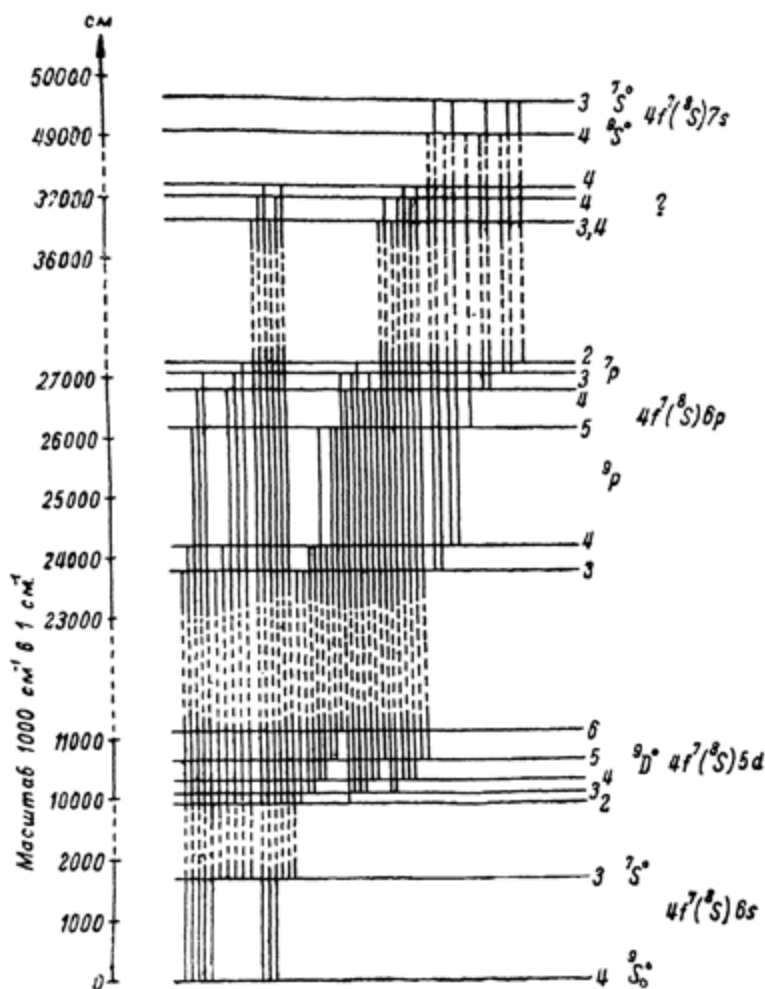


Рис. 19. Схема переходов в спектре Eu II.

которыми дают 48 линий, в том числе все интенсивные линии Eu II в синей и ультрафиолетовой областях спектра и большинство интенсивных линий в красной области.

В табл. 50 приведены положения уровней, а на рис. 19 дана схема наблюдающихся переходов.

¹ W. Albertson, Phys. Rev. 45, 499, 1934.

ТАБЛИЦА 50
Уровни энергии Eu II

Нижние уровни (нечетные)					Средние уровни (четные)							
Конфигурация	Терм	Уровень		Разность уровней	Конфигурация	Терм	Уровень		Разность уровней			
		J	Положение				J	Положение				
4f ⁶ s	⁴ S ^o	4	0,00	1669,27	4f ⁶ p	⁴ P	3	23774,27	443,55			
	² S ^o	3	1659,27				4	24207,82	1965,00			
							5	26172,82				
4f ⁵ d	⁴ D ^o	2	9923,02?	158,66 231,12 330,65 485,04		² P	2	27256,33	— 152,18			
		3	10081,68				3	27104,15	— 265,71			
		4	10312,80				4	26838,44				
		5	10643,45									
		6	11128,49									
		Высокие уровни (нечетные)					?	1	3?	36627,9		
Конфигурация	Терм	Уровень		Разность уровней		2		4	37010,6			
		J	Положение			3		4	37223,9			
4f ⁷ s	⁴ S ^o	4	49127,87	518,86								
	² S ^o	3	49646,73									

Спектры многократно ионизированных атомов Eu пока еще не разобраны. Eu III несомненно имеет нормальную конфигурацию $4f^7$, дающую глубокий уровень $^8S_{7/2}$, который будет комбинировать с уровнями конфигурации $4f^65d$. Для Eu IV будут соответственно иметься переходы между уровнями нормальной конфигурации $4f^6$ и уровнями конфигурации $4f^55d$. Эти спектры хотя и будут несколько сложнее спектров Eu I и Eu II, но все же их анализ не должен представлять слишком больших затруднений, благодаря тому, что для Eu III конфигурация $4f^7$ дает лишь один глубокий уровень $^8S_{7/2}$, а для Eu IV конфигурация $4f^6$ дает семь уровней, образующих мультиплет 7F , аналогичный основному мультиплету Sm I и Sm III.

Имеющиеся данные для Sm и Eu позволяют сделать некоторые количественные выводы относительно спектров нейтральных и однократно ионизированных атомов.

Для нейтральных атомов наиболее интенсивные линии дают переходы $4f^66s^2 \rightarrow 4f^66s6p$ и $4f^76s^2 \rightarrow 4f^76s6p$, связанные с возбуждением электрона $6s$, что соответствует скачку порядка 15000 см^{-1} . Для ионизированных атомов мы имеем переходы с уровней $4f^66s$ и $4f^76s$ и лежащих примерно на 10000 см^{-1} выше уровней $4f^65d$ и $4f^75d$ на уровни конфигураций $4f^66p$ и $4f^76p$, лежащие примерно на 25000 см^{-1} выше основного уровня. Расстояние уровней 3S_4 и 7S_3 конфигурации $4f^7(^8S)6s$ Eu II (1670 см^{-1}) примерно совпадает с расстоянием центров тяжести мультиплетов 8F и 6F конфигурации $4f^6(^7F)6s$ Sm II (1520 см^{-1}). Таким образом, энергетические соотношения для электронных конфигураций Sm и Eu очень схожи, хотя сами спектры и значительно различаются благодаря различию оболочек $4f$.

Гадолиний. Альбертсону¹ удалось проанализировать спектр в области $3840\text{—}4680 \text{ \AA}$, которая уже давно была изучена Кингом, и найти 35 уровней для Gd I, — 5 нижних и 30 верхних, переходы между которыми дают 71 линию. Нижние уровни характеризуются данными, приведенными в табл. 51.

ТАБЛИЦА 51
Глубокие уровни Gd I

Номер уровня по порядку	Положение уровня	Разность	J	Число комбинаций с верхними уровнями
1	0	215,12	2	10
2	215,12	317,87	3	15
3	532,99	466,15	4	16
4	999,14	719,95	5	17
5	1719,09		6	13

Мы имеем нормальный мультиплет, тогда как для конфигурации $4f^66s^2$ должен получиться обращенный терм 7F . Данные находятся в полном соответствии с предположением конфигурации $4f^75d6s^2$, дающей основной терм 9D , состоящий из пяти уровней ($J=2, 3, 4, 5, 6$).

¹ W. Albertson, Phys. Rev. 47, 370, 1934.

Встает, однако, вопрос, является ли найденный терм 3D действительно нормальным. За это говорит тот факт, что переходы на уровни терма 3D дают почти все линии I и II температурных классов в указанной области спектра. Если бы терм 7F конфигурации $4f^8 6s^2$ лежал ниже или примерно на той же высоте, как и $4f^7 5d 6s^2$ 3D , то должны были бы наблюдаться его комбинации с уровнями конфигурации $4f^8 6s 6p$, причем соответствующие линии, аналогично случаю SmI , принадлежали бы к низким температурным классам. В область около 4000 \AA эти линии должны были бы попадать. Поэтому следует полагать, что терм 3D действительно является нормальным и, следовательно, нормальной конфигурацией является $4f^7 5d$, а не $4f^8$. Таким образом, переход от Eu к Gd соответствует как раз тому моменту, когда электрон $5d$ временно становится прочнее связанным, чем электрон $4f$ (см. стр. 125).

Дальнейший анализ спектра $Gd I$ представляет значительный интерес. Наиболее существенным является нахождение терма $4f^8 6s^2$ 7F .

В последнее время Альбертсону с сотрудниками¹ удалось, пользуясь данными об эффекте Зеемана и новыми данными Кинга о температурной классификации линий, определить нормальную конфигурацию $Gd II$. Нормальной является конфигурация $4f^7 5d 6s$ с основным термом 10D .

Как мы видим на примере Gd , для выяснения вопроса об относительной прочности связи различных электронов в последовательных атомах и ионах редких земель необходима большая дальнейшая работа по анализу спектров, в том числе и тех, которые уже частично проанализированы.

Тербий. Весьма сложный спектр Tb пока еще совершенно не проанализирован. Сложность спектра указывает на то, что нормальной конфигурацией является $4f^8 5d 6s^2$ (см. стр. 124). Этого следует ожидать и на основании того, что нормальной конфигурацией $Gd I$ является, как мы только что видели, $4f^7 5d 6s^2$. Так же как и для Gd , представляется весьма существенным анализ спектров ионизированных атомов.

§ 15. АНАЛИЗ СПЕКТРОВ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ, СТОЯЩИХ В КОНЦЕ ГРУППЫ

Спектры элементов, стоящих за тербием, проще, чем спектр тербия, с одной стороны, и чем спектры элементов, стоящих в начале группы, с другой. Это видно уже из табл. 2 (стр. 11). В то время как для Tb ($Z=65$) в области $3800—4700 \text{ \AA}$ имеется, согласно данным Кинга,² около 500 линий, для Dy ($Z=66$) число линий около 300, а для Ho ($Z=67$) лишь немногим более 100. Особенно бросается в глаза при рассмотрении этих спектров то, что для Dy и Ho имеется ряд весьма интенсивных линий I и II температурных классов и спектр явным образом распадается на простой и сложный, причем к первому относится небольшое число весьма интенсивных линий. Весьма простую структуру имеет при низких температурах спектр Tu , третьего с конца элемента, резко отличаясь этим от спектра Nd , третьего элемента с начала группы редких земель, имеющего весьма сложный спектр.

¹ W. Albertson, H. Bruynes and R. Hanau, Phys. Rev. 57, 292, 1940.

² A. King, Astrophys. Journ. 72, 221, 1930.

Все эти данные заставляют предполагать, что начиная от Dy мы имеем нормальные конфигурации типа $4f^k 6s^2$. Поэтому можно ожидать, что анализ спектров этих элементов не представит особо больших трудностей. Тот факт, что за исключением последних двух редкоземельных элементов, Yb и Lu, спектры еще не распутаны, объясняется прежде всего недостаточностью экспериментальных данных.

Диспрозий и холмий. Для этих элементов температурная классификация линий имеется только для области 3800—4700 Å. В спектре

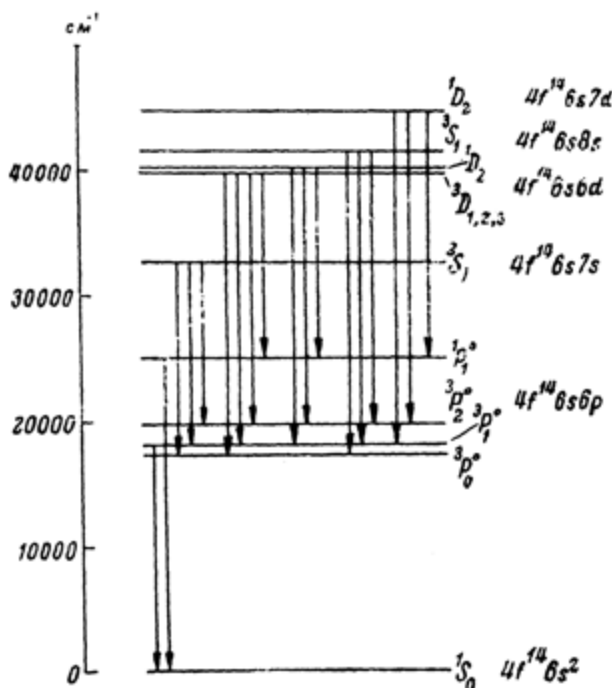


Рис. 20. Схема переходов в спектре Yb I.

поглощения, согласно исследованию Поля,¹ появляются лишь наиболее интенсивные линии. Численные данные опубликованы не были. Анализ спектров Dy и Ho пока не произведен.

Эрбий. Для эрбия нет данных ни о температурной классификации линий, ни о спектре поглощения. Их получение является необходимым условием анализа этого спектра.

Тулий. Согласно неопубликованным данным Кинга² низкотемпературный спектр имеет чрезвычайно простую структуру. Конфигурация $4f^{13} 5d 6s^2$ дает согласно табл. 31 (стр. 62) 107 уровней, а конфигурация $4f^{13} 6s^2$ всего лишь два уровня (дублет 2F). Несомненно, последняя конфигурация и является нормальной. В спектре поглощения Поль¹ наблюдал около 300 линий (численные данные не опубликованы), кото-

¹ F. Paul, Phys. Rev. 47, 799, 1935.

² См. W. Albertson, Phys. Rev. 47, 370, 1935.

рые, вероятно, получаются при поглощении с уровней основного дублета.

Иттербий. Частичный анализ спектров Yb I и Yb II был произведен Меггерсом и Скрибнером,¹ которые выполнили подробное экспериментальное исследование этого спектра. Они нашли около 400 линий Yb I и около 1250 линий Yb II. Для Yb I найден четный основной уровень $4f^{14}6s^2\ ^1S_0$, комбинирующий с уровнями нечетных термов 1P и 3P конфигурации $4f^{14}6s6p$, которые в свою очередь комбинируют с семью более высокими четными уровнями. На рис. 20 приведена схема наблюдающихся переходов. Уровни 3D и 1D , лежащие на 40000 см^{-1} выше основного уровня, вероятно, принадлежат конфигурации $4f^{14}6s6d$.²

Для Yb II удалось классифицировать лишь несколько линий. Две наиболее интенсивные линии спектра соответствуют переходу с нормального уровня $4f^{14}6s^2\ ^1S_{1/2}$ на два уровня $4f^{14}6p\ ^3P$.

Таким образом, нормальными конфигурациями Yb I и Yb II являются $4f^{14}6s^2$ и $4f^{14}6s$, соответственно. Сложность спектра Yb II несомненно объясняется тем, что происходит возбуждение одного из электронов $4f$, благодаря чему оболочка $4f$ перестает быть замкнутой.

Лютеций. Анализ спектров Lu I, Lu II и Lu III был также произведен Меггерсом и Скрибнером³ на основе полученных ими экспериментальных данных. Нормальные конфигурации и основные термы получились следующие:

Lu I	$4f^{14}5d6s^2$	3D
Lu II	$4f^{14}6s^2$	1S
Lu III	$4f^{14}6s$	3S

Энергия возбуждения электрона $5d$ для Lu II около 15000 см^{-1} , а для Lu III — около 8000 см^{-1} . Таким образом, мы видим, что электрон $6s$ является связанным прочнее, чем электрон $5d$, причем это менее выражено при большей степени ионизации. Оболочка $4f^{14}$ при возбуждении остается неизменной, благодаря чему спектры Lu I, Lu II и Lu III по существу дела не являются настоящими редкоземельными спектрами, как мы уже указывали выше (см. стр. 122).

Дальнейший анализ спектров Yb и Lu представляет интерес, главным образом, с точки зрения выяснения относительной прочности связи электронов $5d$ и $6s$.

¹ W. Meggers and B. Scribner, Bur. of Stand. 19, 651, 1930.

² А не конфигурации $4f^{14}6s5d$, как предполагают Меггерс и Скрибнер.

³ W. Meggers and B. Scribner, Bur. of Stand. 5, 73, 1930; 19, 31, 1937.

ЛИТЕРАТУРА

Систематический указатель

(В этом списке приведена важнейшая литература по спектрам атомов редких земель и связанным вопросам. В квадратных скобках указаны соответствующие страницы в тексте. Подобную библиографию до 1932 г. см. R. Gibbs, Rev. of Mod. Phys. 4, 278, 1932).

МОНОГРАФИИ

G. Hevesy, Die seltenen Erden vom Standpunkte des Atombaues (Struktur der Materie, V), Berlin, 1927; перевод Г. Хевеши: Редкие земли с точки зрения строения атома, Ленинград, 1929. (Обзор свойств редких земель). [5]

J. Van Vleck, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford, 1932 (Магнитные свойства редких земель) [5, 116, 125].

E. Condon and G. Shortley, The Theory of Atomic Spectra, Cambridge, 1935 (Теория сложных спектров) [63, 89, 104, 106, 107, 108, 110].

E. Back, Zeemaneffekt, Handbuch der Experimentalphysik, Band 22, Leipzig, 1929 (Эффект Зеемана для сложных спектров; методы анализа зеемановских расщеплений). [65, 99]

СПЕЦИАЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

а) Экспериментальные данные о спектрах редких земель

H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie (Таблицы длин волн линий редких земель; там же ссылки на более старую литературу):

Bd. V, 1910, стр. 285 (Ce), 419 (Dy), 430 (Er), 438 (Eu), 463 (Gd), 694 (Lu).

Bd. VI, 1912, стр. 145 (Nd), 192 (Yb), 290 (Pr), 495 (Sm), 595 (Tb), 724 (Tu).

Bd. VII, 1930—1934; стр. 199 (Ce), 368 (Dy), 379 (Er), 387 (Eu), 514 (Gd), 715 (Ho), 998 (Lu).

Bd. VIII, 1932, стр. 425 (Ce).

F. Exner und E. Haschek, Die Spektren der Elemente bei normalem Druck (Таблицы длин волн линий редких земель).

Bd. II, 1911 (Дуговые спектры).

Bd. III, 1912 (Искровые спектры).

R. Bacher and S. Goudsmit, Atomic Energy States, Mc Graw-Hill, 1932 (Таблицы длин волн элементов). [105]

A. King, Astrophys. J. 56, 518, 1922 (Вакуумная печь Кинга). [8]

A. King, Astrophys. J. 68, 194, 1928 (Ce, Pr); 72, 221, 1930 (Eu, Gd, Tb, Dy, Ho); 74, 328, 1931 (Yb, Lu); 78, 9, 1933 (Nd); 82, 140, 1935 (Sm); 89, 377, 1939 (Eu). (Спектры испускания редких земель в печи Кинга и температурная классификация линий; там же ссылки на более старую литературу). [9, 137, 148]

F. Paul, Phys. Rev. 47, 799, 1935 (предварительное сообщение: Ce, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Tu, Yb); 49, 156, 1936 (Ce, Nd, Sm) (Спектры поглощения редких земель в печи Кинга). [10, 136, 137, 149]

б) Анализ спектров редких земель

R. Lang, Canada J. of Research 13, A, 1, 1935; 14, A, 127, 1936 (Анализ Ce IV). [129]

H. Russel, R. King and R. Lang, Phys. Rev. 52, 456, 1937 (Анализ Ce III). [123, 129]

W. Albertson and G. Harrison, Phys. Rev. 52, 1209, 1937; 53, 940, 1938; 55, 1119, 1939 (Анализ Ce II). [123, 132]

W. Albertson, Astrophys. J. 84, 26, 1936 (анализ Sm II и краткий обзор состояния анализа спектров редких земель). [11, 22, 122, 136, 140, 143]

H. Russel and A. King, Phys. Rev. 46, 1023, 1934; Astrophys. J. 90, 155, 1939 (анализ Eu I). [123, 143]

W. Albertson, Phys. Rev. 45, 499, 1934 (анализ Eu II). [123, 145]

W. Albertson, Phys. Rev. 47, 370, 1935 (анализ Sm I и частичный анализ Gd I). [12, 123, 137, 147, 149]

W. Albertson, H. Bruynes and R. Hanau, Phys. Rev. 57, 292, 1940 (анализ Gd II). [148]

- W. Albertson, Phys. Rev. **52**, 644, 1937 (дополнительный анализ Sm I) [123, 137]
 W. Meggers and B. Scribner, Bur. of Stand. **19**, 651, 1937 (экспериментальные данные и частичный анализ Yb I и Yb II). [122, 150]
 W. Meggers and B. Scribner, Bur. of Stand. **5**, 73, 1930; **19**, 31, 193, (экспериментальные данные и частичный анализ Lu I, Lu II и Lu III). [122, 150]

в) Разное

- G. Harrison, J. Scient. Instrum. **3**, 753, 1932; **4**, 581, 1933; J. Optical Soc. **28**, 290, 1938 (механические искатели разностей частот; вероятность случайного повторения разностей). [16, 18]
 G. Wentzel, ZS. f. Phys., **33**, 849, 1925; D. Coster, Müller-Poullie, Lehrbuch der Physik, Bd. II, 2057, 1929 (постоянные экранирования для электронов 4f). [116]
 L. Rolla and G. Piccardi, Phil. Mag. **7**, 286, 1929 (ионизационные потенциалы редких земель). [7, 128]
 C. Kiess and W. Meggers, Bur. of Stand. **1**, 641, 1928 (таблицы зеемановских расщеплений для схемы связи Ресселя-Саундерса). [66]
 De Bruin, Proc. Kon. Acad. Wet. Amsterdam, **40**, 334, 1937; Ф. М. Герасимов, Ж.Э.Т.Ф. **9**, 1036, 1939 (эффект Зеемана линий Ce). [103, 130, 132]
 G. Harrison and F. Bitter, Phys. Rev. **57**, 15, 1940 (эффект Зеемана в полях до 100 000 гаусс). [65, 136]