

# Доклады Академии Наук СССР

1937. Том XIV, № 5

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. ФРИШ

### КОМБИНАЦИЯ ${}^3P^0$ — ${}^3P$ -ТЕРМОВ В ДУГОВОМ СПЕКТРЕ ЦЕРИЯ

(Представлено академиком Д. С. Рождественским 7 I 1937)

Анализ спектра церия, как и спектров других редких земель, затрудняется сложностью сериальной схемы и чрезвычайным изобилием линий. Последнее обстоятельство ведет к появлению большого числа случайных совпадений разностей частот, которые затрудняют выявление истинных закономерностей. Таким образом анализ спектров редких земель на основании одних лишь измерений длин волн практически становится невыполнимым. Необходимо привлечение каких-либо физических критериев для выявления сериальной принадлежности линий. Такие физические критерии могут быть в первую очередь получены на основании изучения спектров поглощения и явления Зеемана.

Спектры поглощения паров церия, а также празеодима, неодима и самария были недавно получены Паулем (1). На основании этих данных Альбертсон (2) дал довольно далеко идущий анализ спектра самария. Спектры остальных исследованных Паулем редких земель пока остаются не разобранными. Нами была предпринята попытка проанализировать спектр церия. Наблюденный Паулем спектр поглощения церия должен возникнуть в результате комбинирования термов нейтрального атома церия (Ce I), соответствующих нормальной электронной конфигурации, с термами, соответствующими возбужденным конфигурациям. Нормальной электронной конфигурацией церия (Ce I) может быть либо конфигурация  $4f(5s^2 5p^6) 5d 6s^2$  либо  $4f^2(5s^2 5p^6) 6s^2$ .

Альбертсон считает более вероятным, что нормальной является первая из этих конфигураций. Обе эти конфигурации ведут к появлению одиночных и триплетных термов, причем первой из этих конфигураций соответствует 20 различных термов, а второй—13.

Таким образом и спектр поглощения церия в достаточной мере сложен и обладает запутанной сериальной схемой. И действительно, число линий, наблюдаемых Паулем, превышает 600. Эти линии несомненно ведут к появлению значительного числа случайных совпадений разностей частот, благодаря чему непосредственные попытки установить сериальную схему линий встречают существенные затруднения. В виду этого была выбрана группа из 40 интенсивных линий, лежащих изолированно в области от  $\lambda$  3799 Å до  $\lambda$  3578° Å. Эти линии дают ряд повторяющихся разностей частот, что позволяет наметить для них схему уровней. Особый интерес среди этих линий представляют пять линий, приведенных в схеме 1.

Схема 1

$\nu$ . . .	27 819.25	27 438.70	27 091.70	26 744.61	26 364.12
$\Delta\nu$ . . . {	380.52	347.00	347.04	380.52	
	727.55		727.58		

Как видно, линии этой группы расположены в шкале частот строго симметрично относительно средней линии. Такого рода симметричные группы известны в спектрах некоторых элементов, например в спектрах Al II, Sr I, Ba I и т. д. Возникают эти группы в результате комбинирования двух  ${}^3P$ -термов, одного четного и одного нечетного, имеющих одинаковые расщепления. Точно так же указанная группа из пяти линий Ce I, как видно из схемы 2, может быть представлена как возникающая в результате комбинирования двух  ${}^3P$ -термов с интервалами, равными  $\Delta\nu_1 = 347.04 \text{ см}^{-1}$  и  $\Delta\nu_2 = 727.56 \text{ см}^{-1}$ . Отношение интервалов равно:  $\frac{\Delta\nu_2}{\Delta\nu_1} = \frac{727.56}{347.04} = 2.095$ , что хорошо согласуется с теоретическим отношением интервалов для  ${}^3P_{0,1,2}$ -термов, равным  $\frac{\Delta\nu_2}{\Delta\nu_1} = 2$ .

Схема 2

Термы	${}^3P_0^0$	${}^3P_1^0$	${}^3P_2^0$
	0.00	347.04	1074.60
	$\Delta\nu$	347.04	727.56
${}^3P_0$ 27091.67 . . . . .	—	26744.61	—
$\Delta\nu_1$ 347.04 . . . . .	—	(347.09)	—
${}^3P_1$ 27438.71 . . . . .	27438.70	27091.70	26364.12
$\Delta\nu_2$ 727.56 . . . . .	—	(347.00)   (727.58)	—
	—	(727.55)	—
${}^3P_2$ 28166.27 . . . . .	—	27819.25	27091.70
	—	(727.55)	—

Элементарный расчет показывает, что вероятность того, что такого рода симметричная группа (с учетом выполнения правила интервалов) возникла случайно, не превышает  $10^{-3}$ . Таким образом можно считать, что симметрия этой группы соответствует некоторой реальной закономерности в расположении уровней.

Остается рассмотреть, какого рода электронным конфигурациям соответствуют найденные  ${}^3P$ -термы. В спектре церия нельзя наперед ожидать наличия двух различных  ${}^3P$ -термов с точно одинаковыми расщеплениями (как этого можно ожидать в спектрах Al II, Sr I, Ba I и т. д.). Однако наиболее вероятно, что одинаковые расщепления имеют термы

$$4f(5s^2 5p^6)5d6s^2 {}^3P_{0,1,2}^0 \text{ и } 4f(5s^2 5p^6)5f6s^2 {}^3P_{0,1,2}$$

Таким образом наблюдаемую группу можно считать возникающей в результате комбинирования именно этих термов. Вместе с тем отсюда, в согласии с Альбертсоном, вытекает, что для Ce I нормальной является конфигурация  $4f(5s^2 5p^6)5d6s^2$ .

Комиссия по изучению редких земель.  
Физический институт Академии Наук СССР.

Поступило  
7 I 1937.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> F. W. Paul, Phys. Rev., 49, 156 (1936). <sup>2</sup> W. Albertson, Phys. Rev., 47, 320 (1935); Astrophys. J., 84, 26 (1926).