Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 5

ФИЗИКА

Е. А. ВЕРНЫЙ, А. Н. ЗАЙДЕЛЬ и К. Г. ШВЕБЕЛЬБЛИТ

СПЕКТР И УРОВНИ ЭНЕРГИИ АТОМА ПОЛОНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 25 IV 1955)

Попытки изучить спектр полония делались неоднократно ([1–5]), но вполне надежно были определены только 2 линии ([6, 7]). В связи с этим нами было предпринято более подробное исследование спектра этого элемента.

В качестве источника света был использован разряд в парах Po. Кварцевая разрядная трубка типа применяемых в спектральном анализе газов ([8]) была снабжена внешними электродами и питалась от генератора высокой частоты. Хорошая летучесть Po ([9]) обеспечивала при сравнительно невысокой температуре (400—500°) упругость пара, необходимую для возникновения разряда. Полоний вводился в трубку путем дестилляции в вакууме, после чего разрядная трубка отпаивалась от вакуумной установки при непрерывной откачке.

Регистрация спектра в ультрафиолете и видимой области производилась на двухметровом спектрографе с диффракционной решеткой. Применение прибора с большой дисперсией (3,4 Å/мм) позволило определить длины волн большинства линий с точностью до 0,01 Å. Для регистрации спектра в ближней инфракрасной, а также и в видимой области использовался трехпризменный стеклянный спектрограф с камерой $F = 270$ мм.

В разрядной трубке, кроме Po, всегда присутствовали Pb и He, непрерывно образующиеся при радиоактивном распаде, а также очень небольшие количества некоторых других примесей. Исключение линий всех посторонних элементов производилось путем определения длин волн и сравнения с данными таблиц спектральных линий ([10, 11]).

В области 2050—8700 Å зарегистрировано более 100 линий Po. Ярких линий в спектре сравнительно немного, и большинство из них расположено в ультрафиолете. Спектр Po в основных чертах сходен со спектром своего аналога Te, но несколько сдвинут по сравнению с ним в более длинноволновую область. По расположению и числу ярких линий спектр Po имеет также сходство со спектрами соседних элементов Pb и Bi. Линии $\lambda\lambda = 2450$, 2558 и 3003 Å являются самыми яркими и могут быть отмечены как наиболее чувствительные, так как они появляются при самом малом содержании Po в разряде. Первые две из этих линий обнаруживают самообращение. В видимой области имеются только 2 очень яркие линии $\lambda\lambda = 4170$ и 4493 Å, которыми в основном и обусловлен синий цвет разряда в парах Po. Большинство зарегистрированных ярких линий принадлежит нейтральному атому Po.

При анализе спектра была найдена разность частот $\Delta\nu = 4847{,}5$ см$^{-1}$, повторяющаяся 11 раз. Так как эту разность частот образуют яркие линии, то было высказано вполне естественное предположение, что эта величина равна расстоянию между двумя уровнями основной конфигурации. Использование разности частот $\Delta\nu = 9316{,}8$ см$^{-1}$, повторяющейся 4 раза, позволило определить еще один нижний уровень. Наконец, использование расстояния между двумя уже найденными верхними уровнями $\Delta\nu = 1721{,}5$ см$^{-1}$, совпадающего с разностью частот двух самых ярких линий 2450 и 2558 Å, дало положение наиболее глубокого четвертого уровня

основной конфигурации. Таким путем было найдено 12 верхних и 4 нижних уровня, переходы между которыми дают 29 наиболее ярких линий (см. табл. 1 и 2).

Таблица 1

Уровни энергии PoI

Электронная конфигурация	Уровень при *LS*-связи	Уровень при *jj*-связи	*J*	Энергия, $см^{-1}$	Условн. обозн. уровня
$6s^26p^4$	$^3P_2$	$(^3/_2, ^3/_2)_2$	2	0	1
	$^3P_0$	$(^3/_2, ^3/_2)_0$	0	7514,6	2
	$^3P_1$	$(^3/_2, ^1/_2)_1$	1	16831,4	3
	$^1D_2$	$(^3/_2, ^1/_2)_2$	2	21678,9	4
	$^1S_0$	$(^1/_2, ^1/_2)_0$	0	42700	5
$6s^26p^3\,(^4S_{3/2})\,7s$	$^5S^\circ_2$	$(^3/_2, ^1/_2)_2$	2	39081,2	1°
	$^3S^\circ_1$	$(^3/_2, ^1/_2)_1$	1	40802,7	2°
	—	—	2	51712,9	3°
	—	—	1	52532,0	4°
	—	—	2	53027,5	5°
	—	—	1	54250,1	6°
	—	—	2	55465,2	7°
	—	—	2	55923,7	8°
	—	—	1	56268,2	9°
	—	—	1 или 2	57077,9	10°
	—	—	1 или 2	59469,5	11°
	—	—	1 или 2	61818,9	12°

Таблица 2

Интерпретация линий спектра PoI

Длина волны, Å	Относительн. интенсивность (по визуальн. оценке)	Обозначение перехода	Энергия возбуждения в эв	Длина волны, Å	Относительн. интенсивность (по визуальн. оценке)	Обозначение перехода	Энергия возбуждения в эв
2050,47	50	9°—2	6,975	2800,25	150	4°—3	6,512
2139,02	50	6°—2	6,725	2824,11	150	10°—4	7,075
2220,67	60	4°—2	6,512	2866,01	100	3°—3	6,410
2222,15	50	12°—3	7,663	2890,22	25	9°—4	6,975
2344,60	25	11°—3	7,371	2919,30	120	8°—4	6,932
2450,08	1000 *R*	2°—1	5,058	2958,92	250	7°—4	6,875
2483,94	400	10°—3	7,075	3003,20	600	2°—2	5,058
2490,52	300	12°—4	7,663	3069,31	80	6°—4	6,725
2534,94	100	9°—3	6,975	3189,02	60	5°—4	6,573
2557,28	150	8°—3	6,932	3240,24	120	4°—4	6,512
2558,00	2000 *R*	1°—1	4,844	3328,60	80	3°—4	6,410
2587,63	200	7°—3	6,875	4170,49	500	2°—3	5,058
2645,38	120	11°—4	7,371	4493,17	200	1°—3	4,844
2671,67	100	6°—3	6,725	5744,79	60	1°—4	4,844
2761,92	200	5°—3	6,573				

Основная конфигурация PoI $6s^26p^4$ образует 5 уровней, предполагаемый порядок расположения которых должен быть следующий: $^3P_2$, $^3P_0$, $^3P_1$, $^1D_2$, $^1S_0$. Эти уровни могут быть отождествлены с найденными следующим образом: уровень 1—$^3P_2$, уровень 2—$^3P_0$, уровень 3—$^3P_1$, уровень 4—$^1D_2$. Такое истолкование основано на приводимых ниже соображениях.

Уровень 1 должен быть основным, так как в условиях опыта только те линии обнаруживают самообращение, которые возникают в результате перехода на этот уровень. Наличие у уровня 2 квантового числа $J = 0$ объясняет сравнительно небольшое число наблюдающихся на него переходов, так как с ним могут комбинировать только уровни с $J = 1$. Далее, наблюдающееся большое число комбинаций верхних уровней с уровнями 3 и 4 было бы трудно объяснить, если бы один из этих уровней имел $J = 0$. Следует также отметить, что все данные, получающиеся при таком истолковании, находятся в хорошем соответствии с теорией.

Из верхних уровней уровни 1° и 2° расположены обособленно от остальной группы и находятся ближе всего к основному уровню. Они могут быть использованы как $6p^3\,(^4S_{3/2})\,7s^5S_2^\circ$ и $6p^3\,(^4S_{3/2})\,7s^3S_1^\circ$. Остальные верхние уровни интерпретировать затруднительно, но для них на основании правил отбора можно найти квантовые числа J.

Энергии уровней конфигурации p^4 в случае промежуточной связи даются системой уравнений [12]:

$$\left.\begin{matrix}{}^1S_0\\ {}^3P_0\end{matrix}\right\} = F_0 + {}^5/_2 F_2 + {}^1/_2\zeta \pm \sqrt{{}^{225}/_4 F_2^2 - {}^{15}/_2 F_2\zeta + {}^9/_4\zeta^2}\,;$$

$${}^3P_1 = F_0 - 5F_2 + {}^1/_2\zeta;$$

$$\left.\begin{matrix}{}^1D_2\\ {}^3P_2\end{matrix}\right\} = F_0 - 2F_2 - {}^1/_4\zeta \pm \sqrt{9F_2^2 + {}^3/_2 F_2\zeta + {}^9/_{16}\zeta^2}.$$

Здесь ${}^1S_0$, ${}^3P_0$, ${}^3P_1$, ${}^1D_2$ и ${}^3P_2$ — энергии соответствующих уровней. Энергия электростатического взаимодействия выражается двумя членами F_0 и F_2, причем первый из них несущественен, так как входит во все уравнения одинаковым образом. Фактор ζ выражает энергию спин-орбитального взаимодействия. Использование этих уравнений позволяет дополнительно проверить правильность истолкования уровней, а также определить положение экспериментально не обнаруженного уровня ${}^1S_0$. Подстановка величин ${}^3P_1$, ${}^1D_2$ и ${}^3P_2$ дает следующие значения параметров: $F_0 = 16131{,}4$ см$^{-1}$, $F_2 = 1098{,}2$ см$^{-1}$, $\zeta = 12382{,}2$ см$^{-1}$. При помощи этих значений находим ${}^3P_0 = 7440{,}6$ см$^{-1}$. Совпадение с экспериментальным значением ${}^3P_0 = 7514{,}6$ см$^{-1}$ достаточно хорошее. Абсолютного совпадения здесь ожидать нельзя, так как в уравнениях не учтено возмущение со стороны конфигураций той же четности. Для уровня ${}^1S_0$ получаем ${}^1S_0 \cong 42700$ см$^{-1}$. Оценка положения этого уровня может быть произведена только с точностью нескольких сотен обратных сантиметров.

Значение параметра $\chi = \frac{1}{5}\frac{\zeta}{F_2}$ определяет характер связи в данном атоме. При $\chi \to 0$ имеет место LS-связь, при $\chi \to \infty$ — jj-связь. Для Po $\chi = 2{,}26$, таким образом, имеет место типичный случай промежуточной связи.

Поступило
28 X 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] C. Runge, Ann. Phys., **2**, 745 (1900). [2] W. Crookes, Proc. Roy. Soc., **66**, 420 (1900). [3] G. Berndt, Phys. Zs., **2**, 181 (1900/1901). [4] F. Exner, E. Haschek, Akad. Wiss. Wien. Ber. (IIa), 110, **976** (1901). [5] M. Curie, A. Debierne, C. R., **150**, 388 (1910). [6] A. Czapek, Akad. Wiss. Wien. Ber. (IIa) **139**, 593 (1930). [7] B. Karlik, H. Pettersson, Akad. Wiss. Wien. Ber. (IIa), **143**, 179 (1934). [8] С. Э. Фриш, Е. Я. Шрейдер, Изв. АН СССР, сер. физич., **13**, 465 (1949). [9] W. H. Beamer, C. R. Maxwell, J. Chem. Phys., **14**, 569 (1946). [10] G. R. Harrison, Wavelength Tables, N. Y., 1939. [11] А. Н. Зайдель, В. К. Прокофьев, С. М. Райский, Таблицы спектральных линий, М.—Л., 1952. [12] Е. Кондон, Г. Шортли, Теория атомных спектров, М., 1949, стр. 296.