

Chapter 2. 原子スペクトル

- § 1. 序論
- § 2. 水素原子のスペクトル
- § 3. スペクトル線の微細構造
- § 4. パウリの排他原理
- § 5. 複雑な原子のスペクトルモデル
- § 6. ヘリウム原子のスペクトル
- § 7. 炭素原子のスペクトル
- § 8. 輻射に対する選択規則

§ 1. 序論

量子力学がその基礎を与えるまでは、原子のスペクトルは未知の事柄が多く、又その研究が、原子を探求する最先端であった。太陽や恒星のスペクトル線の多くは、その起因原子が知られていた。これは当時展開された（その全部が現在、正しくはないが）キルヒホッフ Kirchhoff の法則に基くものであった。

1. 高温の固体・液体および高压気体は連続放出を示す。
2. 高温の低圧気体は、特定波長の輝線を放出する。
3. 連続放出をする輻射源の手前に置かれた低温の気体は、連続放出から特定波長のエネルギーを吸収して吸収線を形成する。この線の波長は、2の場合にその原子が放出する輝線の波長に一致する。

I. 線スペクトル

この法則に基いて、例えば特定の輝線を発するオリオン星雲は2から、高温な低圧気体として、また太陽や恒星の吸収線は3により正しく解釈されていた。当時、太陽の光球が連続スペクトルを発し、その上層の反彩層（反転層）が吸収線（フラウンホーファー線）を形成するのだと考えられており、1870年に米国のヤング Young が皆既日食中に初めて観測した閃光スペクトルは2と3によると解釈された。このモデルは単純過ぎており、現在では連続スペクトルもフラウンホーファー線も同じ大気層で形成されると考えられ、反彩層という言葉も殆ど使われなくなった。

II. 連続スペクトル

長年の謎であった。太陽大気は高温のため固体・液体では有り得ないから、1によれば高温・高圧の気体であるはずだが、スチュワート J. Q. Stewart の測定によって、太陽大気の低部は極めて低圧であることが知られていた。現在では高温の原子・分子は線スペクトルだけでなく、連続スペクトルも放出・吸収することが判かっている。太陽大気の状態では主として水素の負イオン H^- が連続吸収を行っていることが知られている。

III. 定性分析

19世紀後期のキルヒホッフを先駆とする天文学者・物理学者は太陽大気や星雲からの吸収線・輝線の波長測定を行い、実験室での原子スペクトルの波長とを同定して化学定性分析を行い、H, Fe, Ni, Ca, Cr, Ti, Na, Mg...等を検出し、英国のロッキヤー Lockyer は1868年の日食スペクトルで、当時、地球上でまだ検出されていなかった He原子を発見した。原子名ヘリウム Helium はギリシャ語の『太陽 Helios』から名付けられた。

地球上に多い元素は太陽を初め恒星のスペクトルに明瞭に現われており、地球上で少ない元素の中にはまだ検出されていないものもある。この全宇宙的な物質の均一性は天体物理学の初期における大発見の一つであった。当時気付かれなかった幾つかの相異があった。地球上多い C, Oは、太陽からは、地球大気の吸収によって地表で観測できない赤外や紫外領域にそれらの強いスペクトル線がくる。しかし、CN, OH 等の分子による吸収帯として太陽スペクトル中に認められる。現在、我々は宇宙探査機による高層での太陽紫外線の観測で、C, O 等のイオンが強い輝線として観測される。

太陽コロナでは温度 10^6 K の高温に相当する高次に電離した Fe等の輝線が観測され(コロナウム Coronium)、ガス状星雲 Gaseous nebula には H, He 等のよく知られた輝線の他に、高次に電離した O, N, Ne, Ar等の禁制線 Forbidden lines が現われている(ネブリウム Nebulium)。

IV. 定量分析

スペクトル線の強度と、それを放出している元素の量との関係はどうか。 スペクトル線の輪郭 Profile を調べれば、その恒星の大気中の温度、密度、乱流速度などの物理的性質が判るだろうか。これらの問題を考えるには原子の構造や、恒星大気中の原子の励起・電離状態、原子と輻射の相互作用である光の放出・吸収・散乱の機構やエネルギー準位間の遷移確率 Übersanswahrscheinlichkeit などを理解していなければならない。

Let us refer to Fig. 3-1 and define the following quantities:

e = electronic charge (absolute value),

z = atomic number of the nucleus,

m' = reduced mass of the system

$$= \frac{\text{mass}_{\text{nucleus}} \times \text{mass}_{\text{electron}}}{\text{mass}_{\text{nucleus}} + \text{mass}_{\text{electron}}}$$

\approx mass of electron,

n = principal quantum number of the n th orbit,

r_n = radius of the n th orbit,

v_n = speed of the electron in the n th orbit.

The total energy of the electron $\mathcal{E}_{i,n}$ is the sum of its kinetic and potential energies. Although not needed here, a subscript i has been introduced in anticipation of the following sections. This symbol designates the degree of ionization, with I representing the neutral atom, II the singly ionized particle, and so on. We have

$$\mathcal{E}_{i,n} = \frac{1}{2}m'v_n^2 - \frac{(ze)e}{r_n}. \quad (3-1)$$

The radial force F_n experienced by the electron is

$$F_n = -m' \frac{v_n^2}{r_n} = -\frac{(ze)e}{r_n^2}, \quad (3-2)$$

and therefore

$$\mathcal{E}_{i,n} = -\frac{ze^2}{2r_n}. \quad (3-3)$$

We can evaluate r_n by utilizing the postulate of the quantization of angular momentum,

$$m'v_nr_n = n \frac{h}{2\pi}, \quad (3-4)$$

where h is Planck's constant. Eliminating v_n between eqs. (3-2) and (3-4), we find

$$r_n = \frac{n^2}{z} \frac{h^2}{4\pi^2 m' e^2}, \quad (3-5)$$

and

$$\mathcal{E}_{i,n} = -\frac{2\pi^2 m' e^4 z^2}{h^2 n^2}. \quad (3-6)$$

§ 2. 水素原子のスペクトル

可視波長域に現われる水素スペクトル線の波長 λ (波数 $\bar{\nu} = 1/\lambda$) が

$$\bar{\nu} = 1/\lambda = R (2^{-2} - n^{-2}), \quad n = 3, 4, 5 \dots \quad (1)$$

で表せることをスイス、バーゼルのバルマー Balmer が発見した (1884)。

ここで

$$R = 109\,677.576 \pm 0.011 \text{ cm}^{-1}$$

は現在、リドベルク常数 Rydberg constant と呼ばれている。この一連のスペクトル線群をバルマー系列 Balmer series と言う。これに続いて紫外、赤外の波長域にも類似の関係が発見され、一般に

$$\bar{\nu} = 1/\lambda = R (n_1^{-2} - n_2^{-2}) \quad (2)$$

ここで

$n_1 = 1, n_2 = 2, 3, 4, \dots$	ライマン系列	Lyman series	(UV)
$n_1 = 2, n_2 = 3, 4, 5, \dots$	バルマー系列	Balmer series	(V)
$n_1 = 3, n_2 = 4, 5, 6, \dots$	パッシェン系列	Paschen series	(IR)
$n_1 = 4, n_2 = 5, 6, 7, \dots$	ブラケット系列	Brackett series	(IR)
$n_1 = 5, n_2 = 6, 7, 8, \dots$	プント系列	Pfund series	(IR)

と書ける。各系列の波数 $\bar{\nu}$ は

$$T_n = R n^{-2} \quad (4)$$

の項 term の差で表せる。水素以外の他の原子についても (4) に類似の項の差で表せる (リッツ Ritz の結合原理)。 T_n をスペクトル項 Spectral term と呼ぶ。

この観測を説明するために原子が持つべき性質が考察されて行った。

1. ラザーフォード Rutherford の原子模型
2. ニュートン Newton の力学

から、ボーア Bohr の原子模型が考えられた。

原子核: $+Ze$

電子: $-e, m, r_n, \omega$



1 電子系列 electron sequence: H, He⁺, Li⁺⁺, ... について考えると

遠心力 centrifugal force $m r_n \omega^2$ とクーロン力 Coulomb force $Z e^2 / r_n^2$ とが釣り合い、

$$m r_n \omega^2 = Z e^2 / r_n^2 \quad (5)$$

電子が安定に軌道を廻るためには次の条件が満たされねばならない:

I. 量子条件 Quantum condition

$$\oint p \, dq = n h, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (6)$$

ここで

$h = 6.6237 \cdot 10^{-27}$ erg sec: プランク常数 Planck's constant

q は周期変数、 p は q に共役 conjugate 運動量である。積分 \oint は q の 1 周期に亙ってとる。 q として軌道上の方位角 θ をとれば、 p は角運動量 $m r_n^2 \omega$ となる。

即ち

$$\oint p \, dq = \int_0^{2\pi} m r_n^2 \omega \, d\theta = 2\pi m r_n^2 \omega = n h$$

従って角運動量は

$$p = m r_n^2 \omega = n \cdot h / 2\pi = n \hbar \quad (7)$$

(5), (7) より ω を消去すれば

$$r_n = n^2 h^2 / 4\pi^2 m Z e^2 \quad (8)$$

全エネルギーは運動エネルギーとクーロンポテンシャル Coulomb potential との和であり、

$$E_n = \frac{1}{2} m (r_n \omega)^2 - Z e^2 / r_n$$

$$(5) \rightarrow = \frac{1}{2} Z e^2 / r_n - Z e^2 / r_n$$

$$= -\frac{1}{2} Z e^2 / r_n$$

(8) \rightarrow

$$E_n = -2\pi^2 m e^4 Z^2 h^{-2} \cdot n^{-2} \quad (9)$$

(8), (9) から、 $n=1$ の状態が軌道が最小で、それに対応するエネルギーも最小であり、 n が大きいほど、軌道半径やそれに対応するエネルギーも大きくなる。

(9) によれば、有限の n 値に対するエネルギーは負で、 $n \rightarrow \infty$ に対して $E_n \rightarrow 0$ である。しかし、エネルギー値は、2つの状態間の差だけが問題になることが多く、最低値 $E_1 = 0$ にとって、 $E_n > 0$ とすることもある。この場合 E_n を n 状態の励起ポテンシャル excitation potential と言う。このように、整数値 n は軌道半径や対応するエネルギー値を示す値として重要であり、主量子数と言う。

電子が(8)式で示される半径 r_n の軌道を描いている間は(9)式のエネルギー E_n は変わらず、原子は安定であって、輻射の放出・吸収は起こらない。

II. 振動数条件 Frequency condition

原子は、2つの安定状態 $n = i$ 、 $n = j$ ($i < j$) の間で遷移する時のみ

$$|E_j - E_i| = h\nu_{ij} = hc/\lambda_{ij} = hc\sigma_{ij} \quad (10)$$

の関係によって、両状態のエネルギー差が振動数 ν 、波長 λ 、波数 σ の光量子として放出 ($j \rightarrow i$) 又は吸収 ($i \rightarrow j$) される。(10)に(9)を代入すれば実験式(2)が導ける。(10)式に使ったように、輻射の振動数 ν 、波長 λ 、光速 c の間には常に $\lambda\nu = c$ の関係がある。

これから、ライマン系列は ($n=2,3,4,\dots$) の軌道と $n=1$ の軌道との間で電子が遷移する時、バルマー系列は ($n=3,4,5,\dots$) の軌道と $n=2$ の軌道との間で電子が遷移する時に、水素原子が放出・吸収する輻射であることが判る。

軌道の間隔をエネルギー値 E_n に対応させて直線で表し、原子やイオンのエネルギー準位図 (グロトリアン図 Grotrian diagram) を作る。

エネルギーは eV (electron volt) 単位

$$1 \text{ eV} = 1.6021 \times 10^{-12} \text{ erg}$$

で表すことが多いが、(10)より、単位波数当りのエネルギーが $hc = 1.9862 \times 10^{-16} \text{ erg}$ であるため、eVの代わりに波数 σ で表現することもあり、

$$1 \text{ eV} = 8066.02 \text{ cm}^{-1}$$

エネルギー図で最下位の準位はその原子の最も安定な状態であり、これを基底準位 (状態) Ground level (state) と言う。原子が準位間のエネルギー差に対応する輻射を吸収すれば、電子は励起 Excite. されて高位の準位に上がる。これを原子の励起準位 (状態) Excited level (state) と言う。エネルギー準位は普通は離散的であるが、 $n \rightarrow \infty$ とともに間隔が接近し、終に連続的になる。前者は離散状態 Discrete state と言ひ、束縛電子に対応する。後者は連続状態と言ひ、自由電子に対応する。離散状態から連続状態への遷移 (束縛-自由遷移) が電離であり、その逆はイオンと自由電子の再結合、あるいはイオンによる電子の捕獲と呼ばれる。

各準位から電離するためには、その準位から連続状態までのエネルギー以上を吸収しなければならず、これは(10)式により、それぞれ極限波長より短波長の吸収に対応する。この波長を各系列の系列極限 series limit と呼び、

ライマン極限 Lyman limit	912 Å	($n=1$)
バルマー極限 Balmer limit	3,646 Å	($n=2$)
パッシェン極限 Paschen limit	8,206 Å	($n=3$)
ブラケット極限 Brackett limit	14,590 Å	($n=4$)

である。

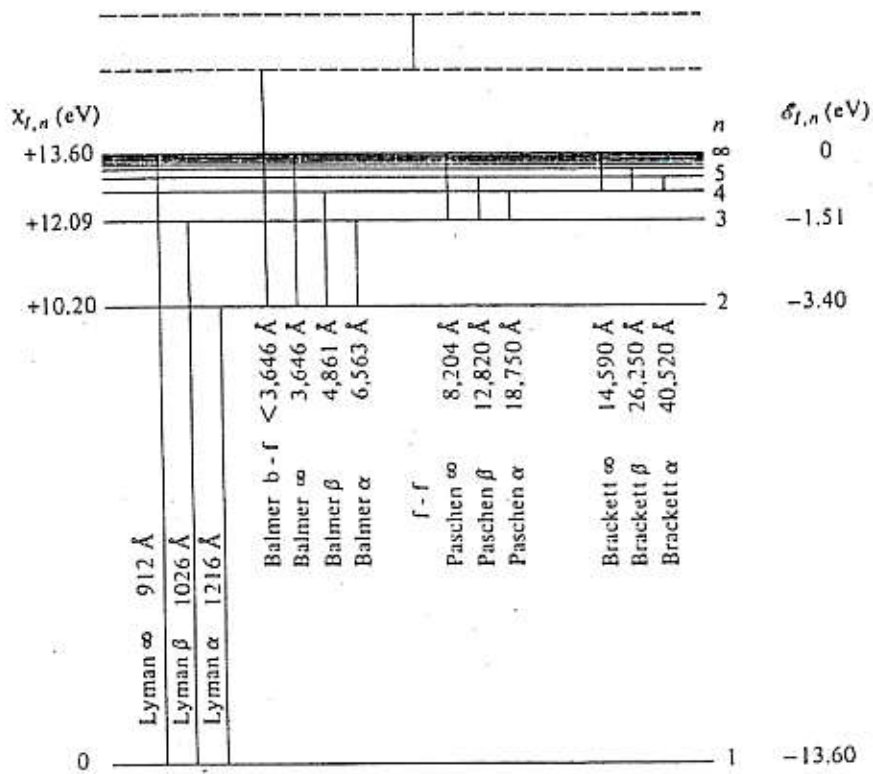


Fig. 3-2 Energy Levels in Hydrogen. For the first four series of hydrogen, the first and second spectral lines and that at the series limit are shown. The dashed horizontal lines represent two free energy states. A free-free transition ($f-f$) and a Balmer bound-free transition ($b-f$) are also shown.

§ 2. 1. 制動輻射 Bremsstrahlung

高速度で運動している自由電子が重イオンの傍を通り、強いクーロン場によって双曲線軌道の進行速度が変えられると、それは加(減)速度が働いたことになり、電子はその運動のエネルギーの一部をX線として放出することがある。この現象を制動輻射 Bremsstrahlung と言う。これはそのイオンの連続状態間での遷移、すなわち自由-自由遷移の例である。

電子の運動エネルギーを E (eV) とすると、その輻射は振動数 $\nu = 0$ から

$$\nu_B = E/h = 2.418 \times 10^{14} E \quad (E \text{ in eV})$$

の範囲に亙り、単位振動数 ($d\nu = 1$) 当りのエネルギーはほぼ一定な連続スペクトルになる。

粒子密度 N_e の電子が、温度 T のマクスウェル Maxwell 速度分布をしている時に荷電 Ze 、粒子密度 N_i のイオンにより生ずる制動輻射の体積放出係数 Volume emissivity (単位体積、単位立体角、単位振動数域当りの放出量) は

$$j_B = (16/3)(\pi/6)^{1/2} (e^6 Z^2 / c^3 m^2) (m/kT)^{1/2} g \cdot \exp(-h\nu/kT) N_e N_i$$

で与えられる。マクスウェル分布からずれた高速電子の制動輻射は、電子エネルギー $E = kT_{eq}$ とした等価温度 equivalent temperature T_{eq} の輻射となる。

この制動輻射を宇宙X線源の機構として考えるには、X線放出によってエネルギーを失った(制動された)電子に代って、エネルギーを持った電子が絶えず補給されねばならない。この補給機構には、例えば超新星爆発中に核融合される放射性元素の β 崩壊の電子が考えられる。この量は蟹星雲 Crab NebulaからのX線測定強度を説明するのに十分である。

高速電子が、強い磁場で制動される時にもX線輻射が放出され、これにはシンクロトロン輻射 Synchrotron radiation と呼ばれる機構があり、パルサー Pulsar (中性子星 Neutron star) の輻射機構として研究されている。

§3. スペクトル線の微細構造 fine structure

全節では、電子軌道を円としたが、原子核のクーロン力で運動する電子の軌道はケプラー-Keplerの法則により一般には2次曲線である。この内、双曲線、放物線の軌道（自由電子に対応）は周期運動ではないから量子条件(2.6)は満たせない。楕円運動の場合、自由度2に対応して、周期変数 q として動径 r と方位角 θ をとり、

$$\oint p_r dr = n_r h, \quad (n_r = 1, 2, \dots) \quad (1)$$

$$\oint p_\theta d\theta = n_\theta h, \quad (n_\theta = 1, 2, \dots) \quad (2)$$

これより、前と同様に

$$E_n = -2\pi^2 m e^4 Z^2 h^{-2} (n_r + n_\theta)^{-1} \quad (3)$$

また、楕円の半長軸 a 、半短軸 b は

$$a_n = (4\pi^2 m e^2 Z)^{-1} h^2 (n_r + n_\theta)^2 \quad (4)$$

$$b_n = (4\pi^2 m e^2 Z)^{-1} h^2 (n_r + n_\theta) n_\theta \quad (5)$$

となる。(3),(4)式でエネルギー E_n と半長軸 a_n も $(n_r + n_\theta)$ で決ることが判かり、

$$n = n_r + n_\theta \quad (6)$$

とおけば、(3)は(2.9)と同じ形になり、(4)は(2.8)の r_n の式と同じ形になる。

この n を主量子数 principal quantum number と呼ぶことにする。

ある決ったエネルギー状態、従って、ある決った n の値に対して n_θ は $(b \leq a)$ より、

$$n_\theta = 1, 2, \dots, n \quad (7)$$

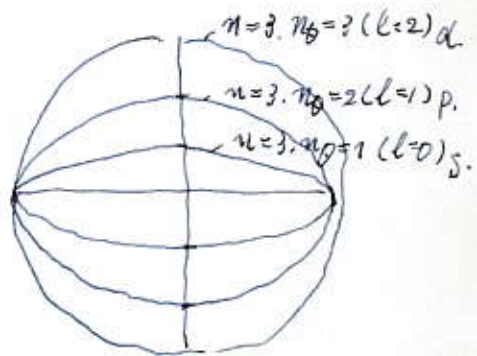
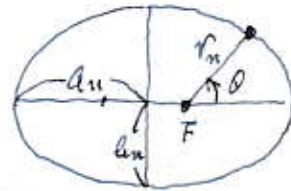
の値をとる。例えば、 $n=3$ に対する状態はエネルギー E_n も半長軸 a_n もそれぞれ決るが、 $n_\theta = 1, 2, 3$ に対応して、半長軸 b_n は $(1/3)a_n, (2/3)a_n, (3/3)a_n$ の3種類の軌道が可能である。つまり、 n が同じで同じエネルギー値であるのに、3つの状態が縮退 degenerate していることになる。

(2.7)と(2)とから、この n_θ は h 単位で電子の軌道角運動量 p_θ を表す($p_\theta = n_\theta h$)はずであるが、実際はこれと合わず、正確に量子力学的に計算すれば

$$l = n_\theta - 1, \quad (p_\theta = l h) \quad (8)$$

の l を h 単位の軌道角運動量($p_\theta = l h$)と考えなければならない。 l は方位角 θ の量子条件(2)から導かれるので方位量子数 azimuthal quantum number と呼ぶ。 n と l とが2次元の楕円軌道を規定する。(7),(8)より l は

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1, \quad (p_\theta = l h) \quad (9)$$



の値をとるが、習慣的に記号で表し、s, p, d, f, g, h, i, k, l, m, n, o, q, r, t, u, ... の文字を使い、例えば、3p軌道と言えは $n=3, l=1$ を表す。

注. 初期のスペクトル学者がスペクトル線の見えかたから、

s:sharp, p:principal, d:diffuse,

f:fundamentalと名付けた名残である。

クーロン場だけの時は、電子の運動は平面運動 (n, l の2次元) であるが、そこに磁場 H があれば3次元の問題になる。電子の楕円軌道の公転軸は磁場の方向の周りに歳差 *precession* を起こすが、その傾き、従ってまた、 H 方向への方位角運動量 p_θ の射影成分 $p_{\theta H}$ は任意値をとることができず、量子化されて h の整数倍、すなわち

$$p_{\theta H} = m_l h, \quad m_l = -l, -(l-1), \dots, 0, \dots, (l-1), l \quad (10)$$

しか許されない。 m_l を磁気量子数 *mag. quantum number* と言う。この数は $2l+1$ 種類である。電子が軌道運動をすれば磁気能率を持ち、磁場内の軌道面の向きによって (従って m_l の値によって)、原子のエネルギーは違ってくる。磁場の無い時は、この $2l+1$ 個の状態は同じエネルギー値に縮退しており、磁場の存在によってエネルギー状態が分裂する。この現象はゼーマン効果 *Zeeman effect* として知られている。

以上の n, l, m_l が電子の公転運動の3自由度に相当する。更に電子は自転 *spin* の自由度を持っている。荷電を持つ電子が自転をすれば、やはり磁気能率を持ち、 h 単位で表した自転角運動量を s 。 ($p_s = s h$) とすれば、電子の公転で作られた磁場内の電子自転軸は $2s+1$ 種類の方向量子化を受ける。実験的にアルカリスpektrum *alkali spectrum* を調べると、 s を除いて、 p, d, f, \dots 状態 ($l=0$ を除いて、 $l=1, 2, 3, \dots$) が2重に分裂していることが判かり、従って

$$2s+1=2 \quad \text{従って} \quad s = \frac{1}{2} \quad p_s = \frac{1}{2} h$$

このことから、磁場の向き、つまり公転軸に対する自転角運動量の射影成分は

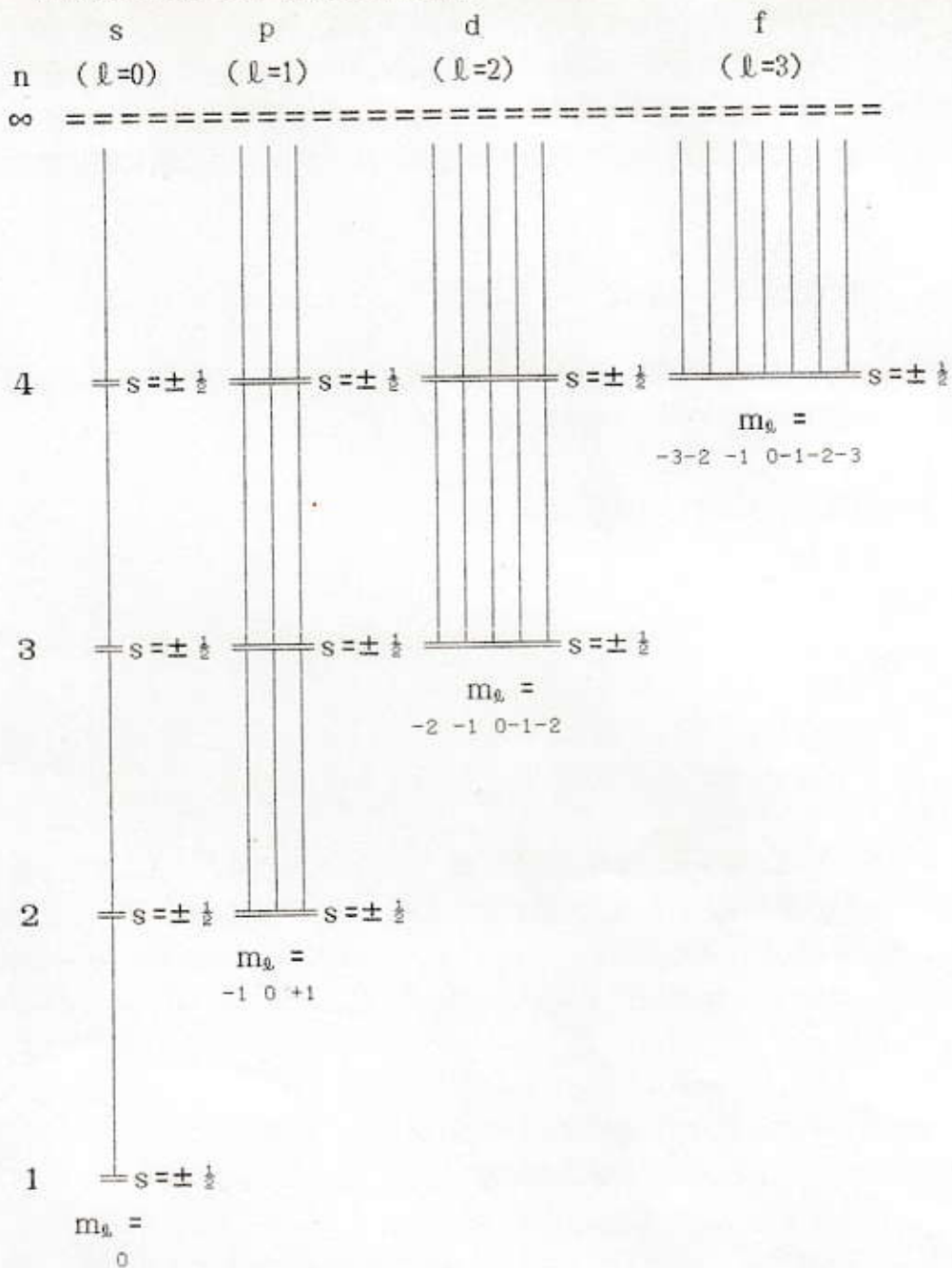
$$s h, \quad s = -s, \dots, s, \quad s = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

の2種類の値をとると考えられる。 s をスピン量子数 *spin quantum number* と言う。



n	l	m _l	s	n	l	m _l	s
1	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	4	0	0	$\pm \frac{1}{2}$
2	0	0	$\pm \frac{1}{2}$		1	-1	$\pm \frac{1}{2}$
	1	-1	$\pm \frac{1}{2}$			0	$\pm \frac{1}{2}$
		0	$\pm \frac{1}{2}$			+1	$\pm \frac{1}{2}$
		+1	$\pm \frac{1}{2}$			2	-2
0	$\pm \frac{1}{2}$	-1	$\pm \frac{1}{2}$				
1	-1	$\pm \frac{1}{2}$	0		$\pm \frac{1}{2}$		
	0	$\pm \frac{1}{2}$	+1		$\pm \frac{1}{2}$		
	+1	$\pm \frac{1}{2}$	+2		$\pm \frac{1}{2}$		
3	2	-2	$\pm \frac{1}{2}$		3	-3	$\pm \frac{1}{2}$
		-1	$\pm \frac{1}{2}$			-2	$\pm \frac{1}{2}$
		0	$\pm \frac{1}{2}$			-1	$\pm \frac{1}{2}$
	+1	$\pm \frac{1}{2}$	0			$\pm \frac{1}{2}$	
	+2	$\pm \frac{1}{2}$	+1			$\pm \frac{1}{2}$	
						+2	$\pm \frac{1}{2}$
			+3		$\pm \frac{1}{2}$		

水素原子のスペクトル項の微細構造



この図から、例えば 2 p 状態と 2 s 状態の原子滞在数の比 $2p/2s$ は熱力学的平衡の場合縮退準位の比 3 になることが理解できる。

§ 4. パウリの排他原理 Pauli's exclusion Principle

多数の束縛電子を持つ水素以外の一般の原子では、各電子は4種の量子数 n , l , m_l , s の同じ組合せを持つことが許されず、少なくともその内1個は異なっていなければならない。これをパウリ Pauli の排他原理 exclusion Principle と言う(1925)。従って、主量子数 $n=1, 2, 3, 4, \dots$ の与えられた値に対して

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

$$l = 0, 1, \dots, n-2, n-1.$$

$$m_l = -l, -(l-1), \dots, (l-1), l.$$

$$s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}.$$

であるから、可能な組の数は $2n^2$ 、すなわち 2, 8, 18, 32, \dots となり、この数を限度として原子の電子殻が次々に満たされて行く。

個々の項 term を示すのに、例えば、次のような記号を用いる：

$$3^2 p_{3/2}$$

これは

$$n=3,$$

$$l=1 (p),$$

$$j = l + s = 3/2 \quad (l=1, s=\frac{1}{2}),$$

$$r = 2s + 1 = 2 \quad (s=\frac{1}{2})$$

を表している。

ここで、 n は主量子数、 l は方位量子数 (公転の角運動量)、 s はスピン量子数 (自転の角運動量)、 j は全角運動量である。 r は多重度 multiplicity と呼ばれ、項の縮退の数を表している。 r が 1, 2, 3, \dots に応じて、singlet、doublet、triplet、quartet、quintet、sextet、septet、octet、nonet、decet、undecet、 \dots と読む。

電子がこれらの項の間を遷移する時に輻射が放出・吸収されるのであるが、遷移が許されるためには両項の間に選択規則 selection rule があって

$$\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1, \Delta s = 0$$

でなくてはならない。従って、 $n=2 \rightarrow n=3$ のバルマー α 線 ($H\alpha$ 線) の微細構造 fine structure として

$$2^2 s_{1/2} - 3^2 p_{1/2}, 2^2 s_{1/2} - 3^2 p_{3/2}$$

$$2^2 p_{1/2} - 3^2 s_{1/2}, 2^2 p_{1/2} - 3^2 d_{3/2}$$

$$2^2 p_{3/2} - 3^2 s_{1/2}, 2^2 p_{3/2} - 3^2 d_{3/2}, 2^2 p_{3/2} - 3^2 d_{5/2}$$

が可能である。選択規則で許される線を許容線 permitted line、禁止される線を禁制線 forbidden line とする。禁制線と言っても許容線に比較して遷移確率 tran

transition probabilityが異常に小さいだけで、例えば太陽コロナやガス状星雲の発光のような特殊な条件の下では禁制線が観測される。

$2p \rightarrow 1s$ 遷移は許容線であるから、 $2p$ 状態の水素は自発的に基底状態に戻ることができる。これに反し、 $2s \rightarrow 1s$ 遷移は禁制線であるために、 $2s$ 状態の水素は安定な基底状態へ直接戻ることができない。このような状態を準安定状態 (metastable state) と言う。準安定状態の原子停在数 (population) は、熱力学的平衡値より多くなること (overpopulation) がしばしばある。

太陽彩層の場合、熱力学的平衡の状態にはないが、電子衝突による $2s \rightarrow 2p$ 遷移がかなり大きく働き、 $2p/2s$ 停在比は、熱力学的平衡値 3 に近い数字になっている。

§ 5. 複雑な原子のベクトルモデル vector model for complex atoms

スベクトルに寄与する電子を数個持つ原子ではエネルギー準位の位置、数、種類などは量子力学によって計算しなければならない。しかし、ベクトルモデルはエネルギー準位の数と種類を求めることができるので、複雑な原子について量子力学で計算された結果を記憶するには便利である。

個々の電子に対するボーア Bohr 軌道の大きさ、形、スピンの応じて、 n 、 l 、 s が指定されれば、原子全体として合成された、そのエネルギー状態における全角運動量 J を求めることができる。

この合成の場合に、軽い原子については、個々の電子の方位量子数 l のベクトル合成により合成軌道角運動量ベクトル L が得られ、個々のスピン量子数 s のベクトル合成により合成スピン角運動量ベクトル S が得られる。すなわち

$$L = \sum l_i, \quad S = \sum s_i$$

次に、これらのベクトルの和として

$$J = L + S, \quad |L - S| \leq J \leq L + S$$

がそのエネルギー状態の原子全体としての全角運動量を与える。このベクトル合成の方法を LS 結合 LS coupling またはラッセル ソーンダース結合 Russell-Saunders coupling と言う。

このようにして合成された原子の項は例えば次のように書かれる。

$$1s2p \quad {}^3P_2$$

ここで $1s2p$ は電子配置 electron configuration と呼ばれ、個々の電子の n 、 l 値の列記で、この場合 2 個の電子があり、一方が $1s$ 準位、他方が $2p$ 準位にあることを示している。また項記号 3P_2 は

$$L = 1 \text{ (P-term)}$$

$$S = 1 \leftarrow r = 2S + 1 = 3 \text{ (triplet)}$$

$$J = 2$$

であることを表している。

注 1. 重い原子では、先ず個々の電子について方位量子数 l とスピン量子数 s から全角運動量 j が合成され、次に、全電子についてそれらが合成されて合成全角運動量 J が得られる近似が良く成立ち、 j - j 結合 j-j coupling と呼ばれる。

$$j_i = l_i + s_i, \quad J = \sum j_i$$

HELIUM

He I

2 electrons

Z=2

Ground state $1s^2 \ ^1S_0$ $1s^2 \ ^1S_0$ 198305 \pm 15 cm^{-1}

I. P. 24.580 volts

Most of the terms are taken from Paschen-Götze with the term values subtracted from Paschen's limit as quoted by Robinson in 1937. Higher members of the $^1F^\circ$ and $^3F^\circ$ series are taken from Meggers and Dieke. The term $2p \ ^3P^\circ$ has been calculated from its combination with $2s \ ^3S_1$, using the resolved triplet as observed by Meggers, the intervals being -0.078 cm^{-1} and -0.996 cm^{-1} . The components of $3p \ ^3P^\circ$ are based on Paschen's value of $3p \ ^3P_2^\circ$ and the intervals observed by Gibbs and Kruger; -0.165 cm^{-1} and -0.192 cm^{-1} .

Some doubt exists regarding the correct classifications of lines attributed to doubly excited helium, such as those observed at 309.04 Å and 320.38 Å by Compton and Boyce, and at 320.392 Å and 357.507 Å by Kruger. Approximate theoretical computations of the energies of doubly excited levels have been made by a number of authors and are summarized by Wu. His classification of the line observed at 320.4 Å as $2p \ ^3P^\circ - 2p^2 \ ^3P$ has been adopted and used for the calculation of $2p^2 \ ^3P$.

Several references deal with intercombinations in He I, namely, those by Lyman, Hopfield, Paschen, Suga, and others. The term values based on the excellent long series have been adopted in the table, since it is believed that they are the most accurate.

REFERENCES

- F. Paschen und R. Götze, *Seriengesetze der Linienspektren* p. 22 (Julius Springer, Berlin, 1922). (T) (C L)
 T. Lyman, *Astroph. J.* **60**, 1 (1924). (T) (C L)
 K. T. Compton and J. C. Boyce, *J. Franklin Inst.* **205**, 497 (1923). (C L)
 F. Paschen, *Sitz. Berlin Akad. Wiss.* **30**, 662 (1929). (T) (C L)
 J. J. Hopfield, *Astroph. J.* **72**, 133 (1930). (T) (C L)
 P. G. Kruger, *Phys. Rev.* **36**, 855 (1930). (C L)
 R. C. Gibbs and P. G. Kruger, *Phys. Rev.* **37**, 1559 (1931). (T)
 W. F. Meggers and G. H. Dieke, *Bur. Std. J. Research* **9**, 121, RP462 (1932). (T) (C L)
 F. Paschen and R. Ritschl, *Ann. der Phys.* [5] **19**, 888 (1933). (T) (C L)
 H. E. White, *Introduction to Atomic Spectra* p. 209 (McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, N. Y., 1934). (G D)
 W. F. Meggers, *J. Research Nat. Bur. Std.* **14**, 487, RP781 (1935). (C L)
 T. Suga, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo)* **54**, No. 740, 16 (1937). (C L)
 H. A. Robinson, *Phys. Rev.* **51**, 14 (1937). (I P)
 P. Jacquinet, *Compt. Rend.* **208**, 1896 (1939). (C L)
 T.-Y. Wu, *Phys. Rev.* **66**, 291 (1944). (C L)
 W. F. Meggers, *J. Opt. Soc. Am.* **36**, 431 (1946). (Summary hfs)

He I				He I			
Config.	Desig.	J	Level	Config.	Desig.	J	Level
1s ²	1s ² S	0	0 ± 15	1s 7s	7s ² S	0	195073. 19
1s 2s	2s ² S	1	159850. 318	1s 7p	7p ² P°	2, 1, 0	195021. 72
1s 2s	2s ² S	0	165271. 70	1s 7d	7d ² D	3, 2, 1	195064. 00
1s 2p	2p ² P°	2	169051. 111	1s 7d	7d ² D	2	195064. 31
		1	169051. 189	1s 7f	7f ² F°	3	195065. 4
		0	169052. 155	1s 7f	7f ² F°	4, 3, 2	195065. 51
1s 2p	2p ² P°	1	171120. 148	1s 7p	7p ² P°	1	195073. 41
1s 3s	3s ² S	1	153231. 08	1s 8s	8s ² S	1	195455. 79
1s 3s	3s ² S	0	154859. 00	1s 8s	8s ² S	0	195529. 03
1s 3p	3p ² P°	2	155558. 92	1s 8p	8p ² P°	2, 1, 0	195561. 03
		1	155559. 085				
		0	155559. 277	1s 8d	8d ² D	3, 2, 1	195589. 42
1s 3d	3d ² D	3, 2, 1	156095. 90	1s 8d	8d ² D	2	195589. 73
1s 3d	3d ² D	2	156099. 22	1s 8f	8f ² F°	3	195590. 3
1s 3p	3p ² P°	1	156293. 62	1s 8f	8f ² F°	4, 3, 2	195590. 42
1s 4s	4s ² S	1	190292. 46	1s 8p	8p ² P°	1	195595. 56
1s 4s	4s ² S	0	190934. 50	1s 9s	9s ² S	1	195856. 37
1s 4p	4p ² P°	2, 1, 0	191211. 42	1s 9s	9s ² S	0	195907. 13
1s 4d	4d ² D	3, 2, 1	191435. 63	1s 9p	9p ² P°	2, 1, 0	195929. 65
1s 4d	4d ² D	2	191440. 71	1s 9d	9d ² D	2	195949. 40
1s 4f	4f ² F°	4, 3, 2	191446. 61	1s 9d	9d ² D	3, 2, 1	195949. 63
1s 4f	4f ² F°	3	191447. 24	1s 9f	9f ² F°	3	195950. 8
1s 4p	4p ² P°	1	191455. 90	1s 9f	9f ² F°	4, 3, 2	195950. 50
1s 5s	5s ² S	1	193341. 33	1s 9p	9p ² P°	1	195955. 95
1s 5s	5s ² S	0	193657. 78	1s 10s	10s ² S	1	197139. 76
1s 5p	5p ² P°	2, 1, 0	193795. 07	1s 10s	10s ² S	0	197173. 35
1s 5d	5d ² D	3, 2, 1	193911. 48	1s 10p	10p ² P°	2, 1, 0	197192. 63
1s 5d	5d ² D	2	193912. 54	1s 10d	10d ² D	2	197207. 08
1s 5f	5f ² F°	3	193914. 31	1s 10d	10d ² D	3, 2, 1	197207. 30
1s 5f	5f ² F°	4, 3, 2	193915. 79	1s 10f	10f ² F°	4, 3, 2	197208. 0
1s 5p	5p ² P°	1	193920. 75	1s 10p	10p ² P°	1	197210. 41
1s 6s	6s ² S	1	194930. 46	1s 11s	11s ² S	1	197347. 05
1s 6s	6s ² S	0	195109. 17	1s 11p	11p ² P°	2, 1, 0	197356. 98
1s 6p	6p ² P°	2, 1, 0	195187. 21	1s 11d	11d ² D	2	197397. 62
1s 6d	6d ² D	3, 2, 1	195254. 37	1s 11d	11d ² D	3, 2, 1	197397. 75
1s 6d	6d ² D	2	195255. 02	1s 11f	11f ² F°	4, 3, 2	197398. 8
1s 6f	6f ² F°	3	195256. 7	1s 11p	11p ² P°	1	197409. 13
1s 6f	6f ² F°	4, 3, 2	195256. 82	1s 12s	12s ² S	1	197503. 69
1s 6p	6p ² P°	1	195260. 17	1s 12s	12s ² S	0	197524. 26
1s 7s	7s ² S	1	195862. 03				

He I—Continued

He I—Continued

Config.	Desig.	<i>J</i>	Level	Config.	Desig.	<i>J</i>	Level
1s 12p	12p ³ P°	2, 1, 0	197534. 44	1s 16d	16d ³ D	3, 2, 1	197876. 41
1s 12d	12d ¹ D	2	197542. 54	1s 16p	16p ¹ P°	1	197877. 04
1s 12d	12d ³ D	3, 2, 1	197542. 67	1s 17p	17p ³ P°	2, 1, 0	197922. 51
1s 12p	12p ¹ P°	1	197644. 56	1s 17d	17d ³ D	3, 2, 1	197923. 33
1s 13s	13s ³ S	1	197624. 98	1s 17p	17p ¹ P°	1	197925. 87
1s 13p	13p ³ P°	2, 1, 0	197649. 07	1s 18p	18p ³ P°	2, 1, 0	197924. 02
1s 13s	13s ¹ S	0	197649. 78	1s 18d	18d ³ D	3, 2, 1	197966. 75
1s 13d	13d ¹ D	2	197655. 19	1s 18p	18p ¹ P°	1	197966. 80
1s 13d	13d ³ D	3, 2, 1	197655. 47	1s 19p	19p ³ P°	2, 1, 0	197999. 12
1s 13p	13p ¹ P°	1	197666. 95	1s 19d	19d ³ D	3, 2, 1	198001. 43
1s 14s	14s ³ S	1	197721. 13	1s 19p	19p ¹ P°	1	198061. 44
1s 14p	14p ³ P°	2, 1, 0	197759. 90	1s 20p	20p ³ P°	2, 1, 0	198029. 07
1s 14d	14d ¹ D	2	197744. 918	1s 20p	20p ¹ P°	1	198081. 02
1s 14d	14d ³ D	3, 2, 1	197744. 94	1s 20d	20d ³ D	3, 2, 1	198031. 41
1s 14p	14p ¹ P°	1	197746. 16	1s 21p	21p ³ P°	2, 1, 0	198053. 83
1s 15s	15s ³ S	1	197796. 63	1s 21d	21d ³ D	3, 2, 1	198056. 50
1s 15p	15p ³ P°	2, 1, 0	197818. 11	1s 22p	22p ³ P°	2, 1, 0	198077. 16
1s 15d	15d ¹ D	3, 2, 1	197817. 05				
1s 15p	15p ¹ P°	1	197818. 12	He II (³ S _{1/2})	Limit		198305
1s 16p	16p ³ P°	2, 1, 0	197872. 95	2p ³	2p ³ ³ P	2, 1, 0	481103

August 1946.

He II

(H sequence; 1 electron)

Z=2Ground state 1s ³S_{1/2}1s ³S_{1/2} He³ 438889.040 cm⁻¹I. P. He³ 54.400 volts1s ³S_{1/2} He⁴ 438908.670 cm⁻¹I. P. He⁴ 54.403 volts

The levels have been calculated by J. E. Mack, "using $R_{He^3} = 109722.264$ and taking into account the fine structure as in hydrogen, but with $\Lambda = 0.0402 \pm 0.009$, from the work of Skinner and Lamb on the 2s-level. The tentative experimental indication that Λ decreases with increasing n has been neglected. Assuming $R_{He^4} = 109717.344$, the levels of He³ may be calculated to a close approximation from those of He⁴ by the equation

$$\text{Level}_{n, \text{He}^3} - \text{Level}_{n, \text{He}^4} = -(1 - n^{-2})19.630 \text{ cm}^{-1}.$$

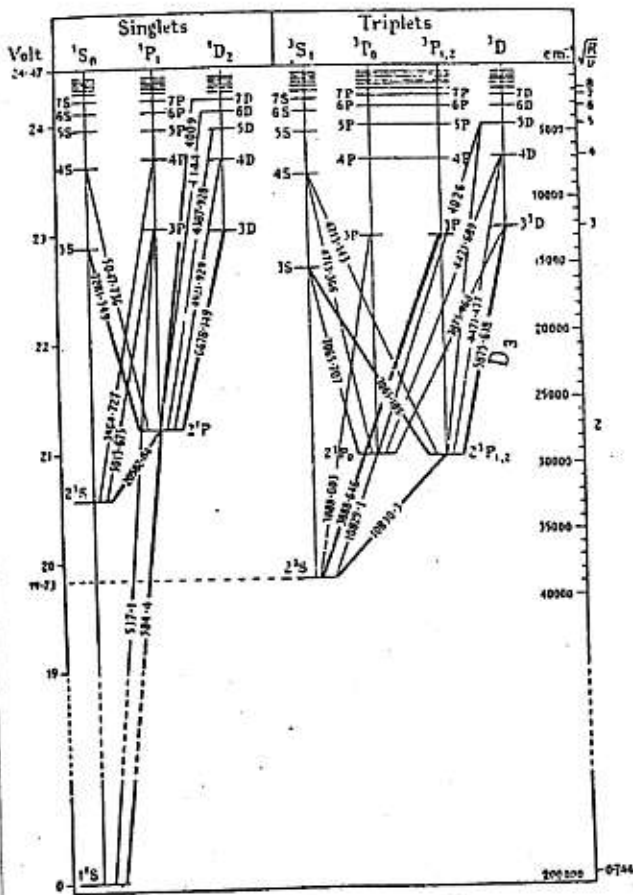


FIG. 4.—TERM DIAGRAM FOR HELIUM

§ 6. ヘリウム原子のスペクトル Helium spectrum

2電子系列_{electron sequence} (He I, Li II, Be III, B IV, C V, N VI, ...) のスペクトルの最も簡単な例である。基底状態は 1s 電子 2個からなる。

1s²:

$$\begin{array}{l} 1s \quad 1s \\ n_1=1 \quad n_2=1 \\ l_1=0 \quad l_2=0 \quad L=l_1+l_2=0+0=0 \quad L=0 \text{ (S-term)} \\ s_1=\frac{1}{2} \quad s_2=-\frac{1}{2} \quad S=s_1+s_2=\frac{1}{2}-\frac{1}{2}=0(\uparrow\downarrow) \quad S=0, J=L+S=0+0=0, r=1: {}^1S_0 \end{array}$$

従って、基底状態は $1s^2 {}^1S_0$ 準位である。

最初の励起状態_{excited state}は基底状態の約20ev上にある。それは一方の電子が 1s 準位に留ったまま、他方の電子が n=2の準位 (2s または 2p) に励起される場合である。

1s2s:

$$\begin{array}{l} 1s \quad 2s \\ n_1=1 \quad n_2=2 \\ l_1=0 \quad l_2=0 \quad L=l_1+l_2=0+0=0 \quad L=0 \text{ (S-term)} \\ s_1=\frac{1}{2} \quad s_2=-\frac{1}{2} \quad S=s_1+s_2=\frac{1}{2}-\frac{1}{2}=0(\uparrow\downarrow) \quad S=0, J=L+S=0+0=0, r=1: {}^1S_0 \\ \text{or } =+\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}+\frac{1}{2}=1(\uparrow\uparrow) \quad S=1, \quad =0+1=1, r=3: {}^3S_1 \end{array}$$

従って、1s2s 電子配置には $1s2s {}^1S_0$ と $1s2s {}^3S_1$ との2つの準位があり、一方はsinglet (r=1)、他方はtriplet (r=3) であって、両者のエネルギーは同じではない。

1s2p:

$$\begin{array}{l} 1s \quad 2p \\ n_1=1 \quad n_2=2 \\ l_1=0 \quad l_2=1 \quad L=l_1+l_2=0+1=1 \quad L=1 \text{ (P-term)} \\ s_1=\frac{1}{2} \quad s_2=-\frac{1}{2} \quad S=s_1+s_2=\frac{1}{2}-\frac{1}{2}=0(\uparrow\downarrow) \quad S=0, J=L+S=1+0=1, r=1: {}^1P_1 \\ \text{or } =+\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}+\frac{1}{2}=1(\uparrow\uparrow) \quad S=1, \quad =1+1=0, r=3: {}^3P_0 \\ \text{or } =1 \quad {}^3P_1 \\ \text{or } =2 \quad {}^3P_2 \end{array}$$

従って、1s2p 配置には、 $1s2p {}^1P_1$; $1s2p {}^3P_0$, $1s2p {}^3P_1$, $1s2p {}^3P_2$ の4つの準位があり、1つはsinglet、3つはtripletである。多重度 r は L > S の時の準位の数である。

上に書いた電子配置 1s², 1s2s, 1s2p で判るように、ヘリウム原子では、励起されない 1s 電子の l 値は 0のままだから、励起電子の l 値が原子全体としての項の L 値を決める。このような場合には重複を避けて例えば、1s2p³P₂ の準位を 2³P₂ と略したりする。

§ 7. 炭素や2価電離酸素 (6電子系列)

基底準位は、 $1s^2 2s^2 2p^2$ 配置である。即ち

$1s$ ($n=1, l=0$) 殻に2電子

$2s$ ($n=2, l=0$) 殻に2電子

……… s 電子の殻は完成されており、 $L=0, S=0, J=0$

$2p$ ($n=2, l=1$) 殻に2電子

このように、 n, l 値の等しい電子は等価電子 *Equivalent electron* と言い、この場合、3組の等価電子があると言う。今、 $2p$ 電子の1つが $3d$ 準位に励起されて配置が $1s^2 2s^2 2p 3d$ になったとすると、 p 電子と d 電子はもはや等価ではない。(s 電子の殻は完成されていて、 $L=0, S=0, J=0$ だから) これらの p 電子と d 電子の l が、あらゆる可能な方法で合成されて L を形成し、 s が合成されて S を形成する。従って、 p 電子と d 電子だけが励起原子全体としての L, S, J を決定する。可能な L は

$$L = 1 + 2 = 1 \text{ (P項)}, 2 \text{ (D項)}, 3 \text{ (F項)}$$

2個の電子だから、

$$S = 1 \text{ (}\uparrow\uparrow, r=3, \text{ triplet)}, \text{ 或いは } S = 0 \text{ (}\uparrow\downarrow, r=1, \text{ singlet)}$$

従って、項は ${}^3P, {}^3D, {}^3F; {}^1P, {}^1D, {}^1F$ となる。各項に対して L と S を合成して J を求めると、その結果

$${}^3P_{2,1,0}, {}^3D_{3,2,1}, {}^3F_{4,3,2}; {}^1P_1, {}^1D_2, {}^1F_3$$

個々の電子の l 値の代数和を配置の偶奇性 *Parity* と言う。そして l 和が奇数であれば上の項記号の右肩に添字 o を付ける。例えば上の $p d$ 配置では $\sum l = 1+2 = 3$ 従って準位は

$${}^3P^o_{2,1,0}, {}^3D^o_{3,2,1}, {}^3F^o_{4,3,2}; {}^1P^o_1, {}^1D^o_2, {}^1F^o_3$$

で示される。現在の分光学の記号では準位は

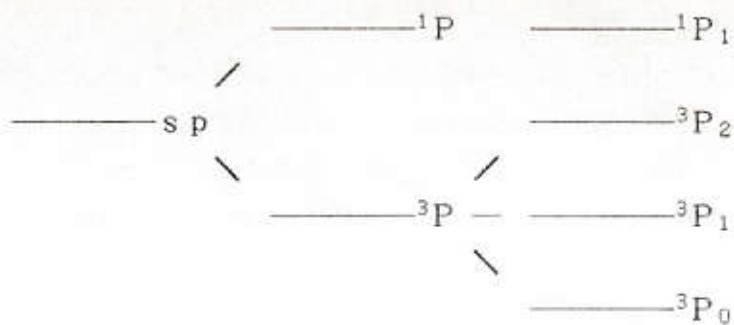
$${}^{(2S+1)}(L)_J^o \quad (\sum l \text{ 奇数の時})$$

準位の完全な分光学的な記述には、更に電子の配置 *Configuration* ($n l$ 値) を列記し、例えば

$$\text{炭素Cの基底準位は } 1s^2 2s^2 2p^2 {}^3P_0$$

$$\text{窒素Nの基底準位は } 1s^2 2s^2 2p^3 {}^4S_{3/2}^o$$

元素の電離状態を表すのにローマ数字を用い、中性原子を I、1価イオンを II、2価イオンを III… で表す。例えば O III は2価イオンの酸素を示す。



configuration term fine structure of term

第一の分離は、個々の電子相互の静電反発力によるもので、第二の分離はスピン-軌道相互作用の磁気効果である。

L, S, J を合成する場合、前記のヘリウムのような軽元素に当てはまる LS結合

$$L = \sum l_i, \quad S = \sum s_i; \quad J = L + S$$

と違って、 l_i が l_i にばかりでなく、 s_i に影響することがある。このような結合を 中間結合 (intermediate couplings) と言う。

更に重元素や稀ガスでは

$$j_i = l_i + s_i \quad J = \sum j_i$$

で結合する。これを j j結合 (jj coupling) と言う。炭素では低準位ではLS結合、高準位ではj j結合が当てはまる。

§ 8. 輻射に対する選択規則 Selection rules for radiation

スペクトル線は異なる準位間の遷移で起こるが、どんな準位間にも遷移が起こるとは限らない。これを選択規則 Selection rules と言う。

(1) 偶奇性、パリティ Parity ($\sum l_i$ の偶奇) が必ず変わる。

それは電子が $\Delta l = \pm 1$ だけ異なる配置にのみ変り得るからである。例えば、 $2p^2$ の準位から $2p3d$ や $2p3s$ へは遷移できるが、 $2p3f$ や $2p3p$ の準位へは移れない (ラポルテ Laporte's rule)。

(2) $\Delta J = \pm 1$ あるいは 0。

但し、 $J = 0$ から $J = 0$ へは移れない。

純粋な LS 結合では

(3) $\Delta L = \pm 1$ あるいは 0。

(4) $\Delta S = 0$ (従って多重度 Multiplicity $r = 2S + 1$ は不変)。

選択規則 (3), (4) は酸素 O のような軽元素の低位準位に対してはよく成立するが、 L や S が、最早良い量子数でなくなる Fe や Ti のような重元素では成立しなくなる。(1), (2) の規則に従わない輻射は禁制輻射 Forbidden radiation であると言われる。例えば、 O^{++} の $\lambda 5008 \text{ \AA}$ 、 $\lambda 4969 \text{ \AA}$ などで、これに [] を付けて、 $[O III 5008]$ 、 $[O III 4960]$ と書く。

Neutral atoms

Atom	K	L	M	N	O	Ground level	Atom	K	L	M	N	O	P	Q	Ground level		
	1s	2s2p	3s3p3d	4s4p4d	5s			M	N	O	P	Q					
								4f	5s5p5d5f	6s6p6d	7s						
H	1	1				² S _{1/2}	Ag	47	1						² S _{1/2}		
He	2	2				¹ S ₀	Cd	48	2						¹ S ₀		
Li	3	2	1			² S _{1/2}	In	49	2	1					² P _{1/2}		
Be	4	2	2			¹ S ₀	Sn	50	2	2					³ P ₀		
B	5	2	2	1		² P _{1/2}	Sb	51	2	3					⁴ S _{3/2}		
C	6	2	2	2		³ P ₀	Te	52	2	4					³ P ₂		
N	7	2	2	3		⁴ S _{3/2}	I	53	2	5					² P _{1/2}		
O	8	2	2	4		³ P ₁	Xe	54	2	6					¹ S ₀		
F	9	2	2	5		² P _{3/2}	Cs	55	2	6		1			² S _{1/2}		
Ne	10	2	2	6		¹ S ₀	Ba	56	8			2			¹ S ₀		
Na	11	2	2	6	1	³ S _{1/2}	La	57			1	2			² D _{3/2}		
Mg	12		2			¹ S ₀	Ce	58	1	2	6	1	2		¹ G _{3/2}		
Al	13		2	1		² P _{1/2}	Pr	59	3			2			⁴ I _{3/2}		
Si	14	10	2	2		³ P ₀	Nd	60	4			2			³ I _{3/2}		
P	15		2	3		⁴ S _{3/2}	Pm	61	5			2			⁶ H _{5/2}		
S	16	Ne core	2	4		³ P ₂	Sm	62	6			2			⁷ F ₀		
Cl	17		2	5		² P _{3/2}	Eu	63	7			2			⁸ S _{3/2}		
Ar	18		2	6		¹ S ₀	Gd	64	7	8	1	2			⁹ D ₂		
K	19	2	2	6	2	6	1							⁶ H _{5/2}			
Ca	20				2		² S _{1/2}	Tb	65	9			2			⁸ I _{3/2}	
Sc	21				1	2	¹ S ₀	Dy	66	10			2			⁴ I _{3/2}	
Ti	22				2	2	² D _{3/2}	Ho	67	11			2			³ H _{5/2}	
V	23	18			3	2	⁴ F _{3/2}	Er	68	12			2			² F _{3/2}	
Cr	24				5	1	⁷ S ₃	Tm	69	13			2			¹ S ₀	
Mn	25	A core			6	2	⁶ S ₂	Yb	70	14			2			² D _{3/2}	
Fe	26				6	2	⁵ D ₄	Lu	71	14		1	2			³ F ₂	
Co	27				7	2	⁴ F ₄	Hf	72	14	2	6	2	2		⁴ F _{3/2}	
Ni	28				8	2	³ F ₄	Ta	73			3	2			¹ D ₀	
Cu	29	2	2	6	2	6	1								² D _{3/2}		
Zn	30				2		² S _{1/2}	W	74			4	2			³ F ₂	
Ga	31				2	1	² P _{1/2}	Re	75	46+22	5	2	2			⁵ S ₂	
Ge	32		28		2	2	³ P ₀	Os	76			6	2			⁵ D ₄	
As	33				2	3	⁴ S _{3/2}	Ir	77			7	2			⁴ F _{3/2}	
Se	34				2	4	³ P ₂	Pt	78			9	1			³ D ₃	
Br	35				2	5	² P _{3/2}	Au	79	14	2	6	10	1		² S _{1/2}	
Kr	36				2	6	¹ S ₀	Hg	80				2			¹ S ₀	
Rb	37	2	2	6	2	6	1								² P _{1/2}		
Sr	38				2		¹ S ₀	Tl	81				2	1		³ P ₀	
Y	39				1	2	² D _{3/2}	Pb	82	46+32			2	2		⁴ S _{3/2}	
Zr	40				2	2	³ F ₂	Bi	83				2	3		³ P ₂	
Nb	41		36		4	1	⁶ D ₃	Po	84				2	4		² P _{1/2}	
Mo	42				5	1	⁷ S ₃	At	85				2	5		² P _{3/2}	
Tc	43		Kr core		5	2	⁶ S ₂	Rn	86				2	6		¹ S ₀	
Ru	44				7	1	⁵ F ₅	Fr	87	14	2	6	10	2	6	1	² S _{1/2}
Rh	45				8	1	⁴ F ₄	Ra	88							2	¹ S ₀
Pd	46				10		¹ S ₀	Ac	89	46+32					1	2	² D _{3/2}
								Th	90						2	2	³ F ₂
								Pa	91				2		1	2	⁴ K _{3/2}
								U	92				3		1	2	⁵ L ₃

Ca II

Ca II

Config.	Desig.	J	Level	Interval	Config.	Desig.	J	Level	Interval
5p*(¹ S)4s	4s ¹ S	½	0.00		3p*(¹ S)7g	7g ¹ G	{ 3½ 4½ }	86780.9	
3p*(¹ S)3d	3d ¹ D	1½ 2½	13650.212 13710.901	60.689	3p*(¹ S)8d	8d ¹ D	1½ 2½	87674.0 87675.7	1.7
3p*(¹ S)4p	4p ¹ P°	½ 1½	25101.541 25414.427	222.886	3p*(¹ S)5f	5f ¹ F°	{ 2½ 3½ }	88847.6	
3p*(¹ S)5s	5s ¹ S	½	52166.952		3p*(¹ S)2g	2g ¹ G	{ 3½ 4½ }	88833.8	
3p*(¹ S)4d	4d ¹ D	1½ 2½	56839.309 56858.511	19.202	3p*(¹ S)9d	9d ¹ D	1½ 2½	89489.8 89490.8	1.0
3p*(¹ S)5p	5p ¹ P°	½ 1½	60636.0 60618.2	78.2	3p*(¹ S)9f	9f ¹ F°	{ 2½ 3½ }	90900.0	
3p*(¹ S)4f	4f ¹ F°	{ 2½ 2½ 3½ }	68066.96		3p*(¹ S)9g	9g ¹ G	{ 3½ 4½ }	90326.4	
3p*(¹ S)6s	6s ¹ S	½	70577.61		3p*(¹ S)10d	10d ¹ D	1½ 2½	90755.3 90756.1	0.8
3p*(¹ S)5d	5d ¹ D	1½ 2½	72722.11 72739.77	8.66	3p*(¹ S)10f	10f ¹ F°	{ 2½ 3½ }	91333.0	
3p*(¹ S)6p	6p ¹ P°	½ 1½	74485.8 74521.7	35.9	3p*(¹ S)11d	11d ¹ D	{ 1½ 2½ }	91674.0	
3p*(¹ S)5f	5f ¹ F°	{ 2½ 3½ }	78927.8		3p*(¹ S)12d	12d ¹ D	{ 1½ 2½ }	92360.9	
3p*(¹ S)5g	5g ¹ G	{ 3½ 4½ }	[78163]		3p*(¹ S)13d	13d ¹ D	{ 1½ 2½ }	92835.0	
3p*(¹ S)7s	7s ¹ S	½	79449.9		3p*(¹ S)14d	14d ¹ D	{ 1½ 2½ }	93299.6	
3p*(¹ S)6d	6d ¹ D	1½ 2½	80523.47 80528.05	4.59	3p*(¹ S)15d	15d ¹ D	{ 1½ 2½ }	93028.8	
3p*(¹ S)6f	6f ¹ F°	{ 2½ 3½ }	83468.4		3p*(¹ S)16d	16d ¹ D	{ 1½ 2½ }	93896.4	
3p*(¹ S)6g	6g ¹ G	{ 3½ 4½ }	83540.0						
3p*(¹ S)8s	8s ¹ S	½	84302.6						
3p*(¹ S)7d	7d ¹ D	1½ 2½	84935.4 84938.3	2.9	Ca III (¹ S ₀)	Limit		95748.0	
3p*(¹ S)7f	7f ¹ F°	{ 2½ 3½ }	86727.6						

Table 27. The most intense Fraunhofer lines from the Sun¹

Wave-length (Å)	Equi- valent width (m Å)	Element	Wave- length (Å)	Equi- valent width (m Å)	Element	Wave- length (Å)	Equi- valent width (m Å)	Element
2,795.4		Mg II	3,709.256	573	Fe I ²	4,077.724	428	Sr II ²
2,802.3		Mg II	3,719.947	1,664	Fe I	4,101.748	3,133	Hδ
2,851.6		Mg	3,734.874	3,027	Fe I	4,132.067	404	Fe I ²
2,881.1		Si	3,737.141	1,071	Fe I	4,143.878	466	Fe I
3,067.262	663	Fe I ²	3,745.574	1,202	Fe I ²	4,167.277	200	Mg I
3,134.116	414	Ni I ²	3,748.271	497	Fe I	4,202.040	326	Fe I
3,242.007	270	Ti II	3,749.495	1,907	Fe I	4,226.740	1,476	Ca I
3,247.569	246	Cu I	3,758.245	1,647	Fe I	4,235.949	385	Fe I ²
3,336.689	416	Mg I	3,759.299	334	Ti II	4,250.130	342	Fe I ²
3,414.779	816	Ni I	3,763.803	829	Fe I	4,250.797	400	Fe I ²
3,433.579	492	Ni I ²	3,767.204	820	Fe I	4,254.346	393	Cr I ²
3,440.626	1,243	Fe I	3,787.891	512	Fe I	4,260.486	595	Fe I
3,441.019	634	Fe I	3,795.012	547	Fe I ²	4,271.774	756	Fe I
3,443.884	655	Fe I	3,806.718	209	Fe I ²	4,325.775	793	Fe I ²
3,446.271	470	Ni I	3,815.851	1,272	Fe I	4,340.475	2,855	Hγ
3,458.467	656	Ni I	3,820.436	1,712	Fe I	4,383.557	1,008	Fe I
3,461.667	758	Ni I	3,825.891	1,519	Fe I	4,404.761	898	Fe I
3,475.457	622	Fe I	3,837.832	897	Fe I	4,415.135	417	Fe I ²
3,476.712	465	Fe I ²	3,839.365	874	Mg I	4,528.627	275	Fe I ²
3,490.594	830	Fe I	3,832.310	1,685	Mg I	4,554.036	159	Ba II
3,492.975	826	Ni I	3,834.233	624	Fe I	4,703.003	326	Mg I
3,497.843	726	Fe I	3,838.302	1,920	Mg I	4,861.342	3,680	Hβ
3,510.327	489	Ni I	3,840.447	567	Fe I	4,891.502	312	Fe I
3,515.066	718	Ni I	3,841.058	517	Fe I ²	4,920.514	471	Fe I ²
3,521.270	381	Fe I	3,849.977	608	Fe I	4,957.613	696	Fe I ²
3,524.536	1,271	Ni I	3,856.381	648	Fe I	5,167.327	935	Mg I ²
3,554.937	404	Fe I	3,859.922	1,554	Fe I ²	5,172.698	1,259	Mg I
3,558.532	485	Fe I ²	3,878.027	555	Fe I	5,183.619	1,584	Mg I
3,565.396	990	Fe I	3,886.294	920	Fe I	5,250.216	62	Fe I ²
3,566.383	458	Ni I	3,899.719	436	Fe I	5,269.550	478	Fe I ²
3,570.134	1,380	Fe I	3,902.956	530	Fe I ²	5,328.051	375	Fe I
3,578.693	488	Cr I	3,905.532	816	Si I	5,528.418	293	Mg I
3,581.209	2,144	Fe I	3,920.269	341	Fe I	5,889.973	752	Na I (D ₂) ²
3,586.990	532	Fe I	3,922.923	414	Fe I ²	5,895.940	564	Na I (D ₁) ²
3,593.495	436	Cr I	3,927.933	187	Fe I	6,102.727	135	Ca I
3,608.869	1,046	Fe I	3,930.308	108	Fe I	6,122.226	222	Ca I
3,618.777	1,410	Fe I	3,933.682	20,253	Ca II ²	6,162.180	222	Ca I
3,619.400	568	Ni I	3,944.016	488	Al I	6,302.499	83	Fe I ²
3,631.475	1,364	Fe I ²	3,961.535	621	Al I	6,562.808	4,020	Hα
3,647.851	970	Fe I ²	3,968.492	15,467	Ca II ²	8,498.062	1,470	Ca II
3,679.923	448	Fe I ²	4,045.825	1,174	Fe I	8,542.144	3,670	Ca II
3,685.196	275	Ti II	4,063.605	787	Fe I ²	8,662.170	2,600	Ca II
3,705.577	562	Fe I	4,071.749	723	Fe I	10,830		He I

¹ After MOORE, MINNAERT, and HOUTGAST (1966).² Blended line.³ Magnetic sensitive line.

Table 28. The most intense emission lines from the Sun¹
Ultraviolet emission lines from the corona, chromosphere, and the transition region between them¹

Wavelength (Å)	Intensity at earth (erg cm ⁻² sec ⁻¹)	Element	Wavelength (Å)	Intensity at earth (erg cm ⁻² sec ⁻¹)	Element	Wavelength (Å)	Intensity at earth (erg cm ⁻² sec ⁻¹)	Element
284.2	0.017	Fe XV	625	0.011	MgX	1,037.6	0.025	O VI
303.8	0.25	He II (Ly α)	629.7	0.045	O V	1,215.7	5.1	H I (Ly α)
335.0	0.012	Fe XVI	770.4	0.011	Ne VIII	1,548.2	0.11	C IV
361.7	0.005	Fe XVI	787.7	0.008	O IV	1,550.8	0.06	C IV
368.1	0.031	Mg IX	790.1	0.003	O IV	1,561.4	0.09	C I
465.2	0.003	Ne VII	832-835	0.013	O II, III	1,640.5	0.07	He II
499.3	0.006	Si XII	810-911	0.28	H I (Ly α)	1,657.0	0.16	C I
554	0.009	O IV	977.0	0.050	C III	1,808.0	0.15	Si II
584.3	0.053	He I	1,025.72	0.060	H I (Ly β)	1,817.4	0.45	Si II
609.8	0.011	MgX	1,031.9	0.020	O VI	1,892.0	0.10	Si III

Chromospheric emission lines observed during solar eclipse²

Wavelength (Å)	Integrated intensity at Sun (10 ¹⁴ erg sec ⁻¹ cm ⁻¹ ster ⁻¹)	Element	Wavelength (Å)	Integrated intensity at Sun (10 ¹⁴ erg sec ⁻¹ cm ⁻¹ ster ⁻¹)	Element	Wavelength (Å)	Integrated intensity at Sun (10 ¹⁴ erg sec ⁻¹ cm ⁻¹ ster ⁻¹)	Element
3,685.196	90	Ti II	3,835.39	228	H I (H η)	4,861.342	1,632	H I (H β)
3,691.56	29	H I (H 18)	3,838.302	60	Mg I	5,015.67	6	He I
3,697.15	35	H I (H 17)	3,889.05	381	H I (H 8)	5,183.619	65	Mg I
3,703.86	43	H I (H 16)	3,933.66	818	Ca II	5,875.65	994	He I (D3)
3,711.97	53	H I (H 15)	3,968.47	615	Ca II	6,562.808	4,738	H I (H α)
3,721.94	73	H I (H 14)	3,970.076	306	H I (H ϵ)	7,065.18	138	He I
3,734.37	99	H I (H 13)	4,026.36	24	He I	7,771.954	91	O I
3,750.15	108	H I (H 12)	4,077.724	75	Sr II	7,774.177	75	O I
3,759.299	90	Ti II	4,101.748	459	H I (H δ)	7,775.395	53	O I
3,761.320	82	Ti II	4,215.539	51	Sr II	8,498.02	512	Ca II
3,770.63	116	H I (H 11)	4,226.740	22	Ca I	8,542.09	1,362	Ca II
3,797.90	157	H I (H 10)	4,246.837	18	Sc II	8,545.38	23	H I (P 15)
3,819.61	5	He I	4,340.425	505	H I (H γ)	8,598.39	26	H I (P 14)
3,820.436	14	Fe I	4,471.69	121	He I	8,667.14	1,181	Ca II
3,829.365	20	Mg I	4,685.68	2	He I	8,665.02	34	H I (P 13)
3,832.310	46	Mg I	4,713.14	9	He I	8,750.47	46	H I (P 12)

Coronal emission lines³

Wavelength (Å)	Equivalent width (m Å)	Element	Wavelength (Å)	Equivalent width (m Å)	Element	Wavelength (Å)	Equivalent width (m Å)	Element
3,329	0.7	Ca XII	4,232.0	1.1	Ni XII	6,374.5	5	FeX
3,388.0	10	Fe XIII	4,256.4	0.1	K XI	6,701.9	1.2	Ni XV
3,534.0	1	V X	4,351.0	0.1	Co XV	6,740	0.1	K XIV
3,600.9	1.3	Ni XVI	4,412.4	0.3	Ar XIV	7,039.6	0.8	Fe XV
3,642.8	0.4	Ni XIII	4,566.6	0.5	Cr IX	7,891.9	6	Fe XI
3,685	0.2	Mn XII	5,116.0	0.8	Ni XIII	8,024.2	0.3	Ni XV
3,800.7	0.5	Co XII	5,302.9	70	Fe XIV	10,276.8	50	Fe XIII
3,987.1	0.7	Fe XI	5,445.5	0.2	Ca XV	10,297.9	30	Fe XIII
3,998	0.1	Cr XI	5,536	0.3	Ar X			
4,086.5	0.4	Ca XIII	5,094.5	0.3	Ca XV			

¹ After HOLTENAUER (1965) by permission of the D. Reidel Publ. Co.

² After DUNN et al. (1968) by permission of the American Astronomical Society and the University of Chicago Press.

³ After ALLEN (1963) by permission of the Athlone Press—University of London.

No.

