

принять, что произведение энергии на время (*действие*) всегда является величиной, кратной некоторой универсальной постоянной h .

В формулировке Планка теория квантов являлась новым методом статистической термодинамики. В 1905 г. Эйнштейн в связи с найденным им объяснением законов фотоэффекта дал более конкретную трактовку представления о квантах как о «световых частицах» — фотонах (т. II, § 54, 1959; в предыдущих изданиях § 96).

В 1913 г. Н. Бор опубликовал свою теорию излучения, в которой ему удалось объединить теорию квантов с картиной ядерного строения атомов и эмпирическими формулами Бальмера и Ритца. Одновременно еще резче и убедительнее была подчеркнута неприменимость классической электродинамики к внутриатомным процессам.

§ 58. Теория Бора. Происхождение спектра водорода

В основу теории Бора положены две гипотезы, или два постулата, относительно свойств атомов.

1. Атомы и молекулы могут длительно пребывать только в определенных энергетических состояниях — в стационарных состояниях, т. е. энергия атомов и молекул может принимать только *дискретный* ряд значений. Находясь в стационарных состояниях, атомы не излучают и не поглощают электромагнитных волн, несмотря на происходящие в них движения заряженных частиц. Переходить из одного стационарного состояния в другое атомы могут только скачком, а не путем постепенного изменения энергии. При таком переходе излучаются или поглощаются электромагнитные волны.

2. Излучение или поглощение электромагнитных волн при переходе атома из одного стационарного состояния с энергией E_2 в другое с энергией E_1 всегда происходит *целыми квантами*, и частота волн определяется уравнением

$$h\nu = E_2 - E_1, \quad (3)$$

где h — постоянная Планка.

Таким образом, частоты волн, излучаемых атомами в противоположность выводам классической электродинамики, не имеют ничего общего с частотами периодических движений электронов атома и всецело определяются разностью энергий стационарных состояний до и после излучения.

Для вычисления спектра атома по теории Бора нужно найти его стационарные состояния, которым соответствуют определенные орбиты, и установить, между какими стационарными состояниями возможны переходы. В самих постулатах не дано никаких указаний для нахождения этих стационарных состояний. Вопрос о стационарных состояниях и об их энергии, очевидно, тесно связан с вопросом о структуре атома вообще. Бор и вслед за ним Зоммерфельд развили модель атома Резерфорда и воспользовались ею для определения стационарных состояний и возможных переходов

между ними. Тем самым была заложена основа современной теории спектров.

Бор установил, что одно из важнейших условий, определяющих, какие именно состояния атома являются стационарными, заключается в простейшем случае в следующем:

Момент количества движения электрона для стационарных орбит кратен $\frac{h}{2\pi}$. (Это утверждение в первоначальной редакции теории Бора являлось третьим постулатом Бора. Позже были найдены более общие методы определения стационарных состояний.)

Обозначим радиус круговой орбиты электрона через r , скорость движения электрона по орбите через v и массу электрона через m ; тогда согласно сказанному

$$mvr = n \frac{h}{2\pi}, \quad (4)$$

где n есть целое число, называемое *квантовым числом* ($n = 1, 2, 3, \dots$).

В более сложных случаях стационарные состояния атома определяются несколькими условиями, соответственно числу степеней свободы движения. В первые годы развития теории Бора при изыскании квантовых условий руководствовались тем соображением, что *прерывное скачкообразное изменение могут испытывать только такие величины, которые при бесконечно медленном обратимом воздействии на параметры системы остаются неизменными.* (П. Эренфест, обосновавший эти соображения, назвал такие величины *адиабатическими инвариантами.*)

При дальнейшем развитии квантовой теории представления о конкретной структуре атома претерпели весьма серьезные изменения, но справедливость постулатов Бора подтвердилась.

Следует заметить, что для переходов между уровнями с большими квантовыми числами и вообще для медленных колебаний, а значит, для длинных волн теория Бора дает точно такие же результаты, как и классическая электродинамика. Это теоретически обязательное и всегда осуществляющееся совпадение выводов квантовой теории и классической теории в области весьма больших квантовых чисел (и, следовательно, длинных волн) называют *принципом соответствия*. Указанным принципом часто пользуются для определения таких величин, входящих в квантовые расчеты, которые сохраняют свое значение и в области, где применима классическая электродинамика.

Рассмотрим с точки зрения теории Бора происхождение спектра атома водорода — атома, состоящего из положительно заряженного ядра и одного электрона, вращающегося вокруг ядра. Под действием притяжения ядра, обратно пропорционального квадрату расстояния, электрон должен двигаться по эллипсу, в одном из фокусов которого расположено ядро; но в противоположность классической электродинамике он не должен излучать свет при своем движении. На рис. 228 изображен ряд таких орбит с номерами 1, 2, 3, 4, 5; для упрощения орбиты изображены круговыми.

Когда электрон переходит с внешней орбиты на внутреннюю, например с 4-й на 2-ю или со 2-й на 1-ю, то сила притяжения к ядру совершает работу так же, как сила притяжения Земли совершает работу при падении камня на Землю. Часть этой работы идет на увеличение кинетической энергии электрона, поэтому его скорость

на внутренней орбите больше, чем на внешней; другая часть энергии превращается в энергию излучения, испускаемого атомом в виде монохроматического света. Если электрон достиг самой внутренней орбиты, то он уже не может больше приблизиться к ядру и, следовательно, не может излучать свет до тех пор, пока снова не будет переведен на одну из внешних орбит, что произойдет только при поглощении достаточного количества энергии извне. Самая внутренняя орбита представляет, таким образом, состояние равновесия — *основное* (или *нормальное*) *состояние* атома; все остальные

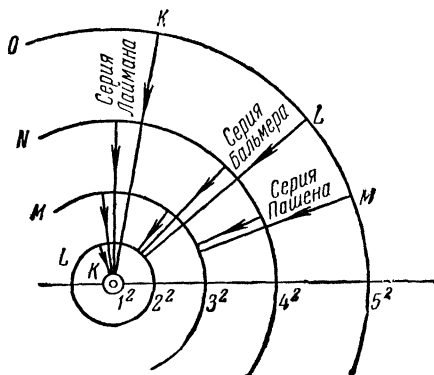


Рис. 228. Орбиты водородного атома.

орбиты соответствуют состояниям *возбуждения* атома.

Очевидно, что кинетическая энергия электрона на любой его стационарной орбите меньше численного значения отрицательной потенциальной энергии притяжения электрона к ядру (так как в противном случае электрон вылетел бы из ядра). Следовательно, полная энергия электрона на орбите (ее принято называть *энергией уровня*) — величина отрицательная ($E_n < 0$).

Чтобы удалить электрон с n -й орбиты на такое расстояние, где притяжение ядра исчезающе мало («в бесконечность»), надо затратить энергию (ее называют *энергией ионизации* для данного стационарного состояния), равную $0 - E_n$, т. е. численно равную энергии уровня. Очевидно, что чем больше n , т. е. чем дальше орбита удалена от ядра, тем меньше энергия ионизации.

При переходе электрона с внешней орбиты n'' на внутреннюю n' излучается согласно (3) энергия $h\nu = (E_{n''} - E_{n'})$; следовательно,

$$\nu = \frac{1}{h} (E_{n''} - E_{n'}). \quad (5)$$

Это выражение и д е н т и ч н о формуле Бальмера — Ритца (2)

$$\nu = K \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2} \right).$$

В обеих формулах частота выражается разностью двух членов, или *термов*, характеризуемых целыми числами; в первой формуле целые числа обозначают номера двух стационарных состояний атома водорода, во второй — одно число определяет спектральную серию, другое — одну из ее линий. Для полного совпадения этих формул нужно только приравнять в них соответствующие термы для некоторого произвольного целого числа n ; тогда получаем:

$$\frac{K}{n^2} = -\frac{E_n}{h}.$$

Мы видим, таким образом, что термы, введенные Ритцем, приобретают в теории Бора отчетливый физический смысл. *Термы представляют собой величины, пропорциональные энергии стационарных состояний.*

Для самой внутренней орбиты ($n=1$) $E_n = hK$. Следовательно, численное значение энергии низшего уровня атома водорода равно произведению постоянной Планка h на постоянную Бальмера — Ридберга K . Для 2-й, 3-й, 4-й и т. д. орбит энергии уровня соответственно составляют $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{9}$, $\frac{1}{16}$ и т. д. произведения hK .

В формуле (5) n' обозначает номер внутренней из двух орбит, между которыми предполагается переход, в формуле же (2) n' определяет спектральную серию водородного спектра. Так, если $n'=2$ (серия Бальмера) и n'' принимает последовательные значения 3, 4, 5, ..., то в теории Бора это означает, что электрон переходит с 3-й, 4-й, 5-й и т. д. орбит на 2-ю орбиту, т. е. красная линия H_α соответствует переходу $3 \rightarrow 2$, сине-зеленая линия H_β — переходу $4 \rightarrow 2$, фиолетовая H_γ — переходу $5 \rightarrow 2$ и т. д.

Если же $n'=1$ и $n''=2, 3, 4, \dots$, то в атоме должны происходить переходы $2 \rightarrow 1, 3 \rightarrow 1, 4 \rightarrow 1, \dots$, приводящие к возникновению *серии Лаймана*. Так как в этом случае все переходы происходят на самый нижний уровень, то разность термов, соответствующих этому уровню и уровню, с которого осуществляется переход, будет значительно больше, чем для серии Бальмера, поэтому и излучаемые кванты имеют большую частоту (низший терм для серии Лаймана в 4 раза больше, чем для серии Бальмера). Оказывается, что все спектральные линии серии Лаймана лежат в ультрафиолетовой части спектра.

Когда $n'=3$ и n'' принимает значения 4, 5, ..., то получается спектральная *серия Пашена* (рис. 228). Эта серия в связи с малой величиной разности энергий уровней, между которыми происходят переходы, целиком расположена в инфракрасной области спектра.

Таким образом, опыт подтверждает основное положение теории Бора, что *каждая спектральная линия испускается атомом при переходе из одного стационарного состояния в другое* или, другими словами, *с одного уровня энергии на другой, более низкий*. Разность энергий этих двух состояний определяет частоту излученной линии. Для наглядности принято изображать различные уровни энергии атома в виде горизонтальных прямых, расположенных одна над другой на расстоянии, пропорциональном разности их энергий. Самая низкая прямая соответствует нормальному состоянию атома. На рис. 229 изображена схема уровней атома водорода. Стрелками указаны переходы, соответствующие отдельным спектральным линиям. Числа у стрелок обозначают длины волн линий в ангстремах. Чем больше разность энергий уровней, тем больше частота и тем меньше длина волны соответствующей спектральной линии.

Для вычисления энергии стационарных состояний Бор по необходимости пользовался обычными приемами классической механики, что при квантовом содержании исходных постулатов придало теории Бора половинчатый характер — лишило ее внутренней последовательности. Позже, в 20-х годах, Шредингером и др. была развита логически более стройная квантовая теория (квантовая механика) и выводы Бора были обоснованы иным методом и в еще более полном согласии с данными опыта.

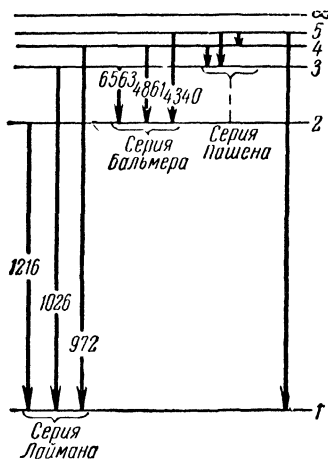


Рис. 229. Схема уровней энергии водородного атома.

Если ограничиться рассмотрением круговых орбит, то все вычисления, касающиеся атома водорода, оказываются совершенно простыми. Приведем эти вычисления в такой форме, чтобы они были приближенно справедливы не только для атома водорода, но и для всех так называемых водородоподобных ионов (например, ионов He^+ , Li^{++} , Be^{+++}), у кото-

рых возбуждение спектра вызывается изменениями энергии единственного электрона, вращающегося вокруг ядра.

Центростремительное ускорение электрона создается его кулоновым притяжением к ядру, имеющему заряд Ze (для атома водорода $Z = 1$):

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2};$$

отсюда

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{r}, \quad (6)$$

т. е. при движении электрона по орбите кинетическая энергия электрона по абсолютной величине равна половине его потенциальной энергии (по знаку эти энергии противоположны, так как потенциальная энергия сил притяжения отрицательна).

Уравнение (6) можно переписать в следующем виде:

$$mv^2 r = Ze^2;$$

сопоставляя это уравнение с квантовым условием, что момент количества движения для стационарных орбит кратен $\frac{h}{2\pi}$:

$$mvr = n \frac{h}{2\pi},$$

получаем простое выражение для скорости v_n электрона на n -й стационарной орбите:

$$v_n = \frac{2\pi Ze^2}{nh}. \quad (7)$$

Отсюда находим полную энергию электрона $E = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}}$ (поскольку, согласно сказанному выше, $E_{\text{пот}} = -2E_{\text{кин}}$, то очевидно, что полная энергия электрона является величиной отрицательной, численно равной кинетической энергии электрона):

$$E_n = -\frac{mv^2}{2} = -\frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2}. \quad (8)$$

Это есть *энергия уровня*. Подставляя формулу (8) в (5), найдем частоту кванта, который излучается при переходе с орбиты n'' на орбиту n' :

$$\nu = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3} Z^2 \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2} \right).$$

Сопоставление этого выражения (при $Z = 1$) с формулой Бальмера — Ритца приводит к теоретическому выражению для эмпирической *постоянной Ридберга R*:

$$R = \frac{K}{c} = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2 c}. \quad (9)$$

Если подставить сюда численные значения универсальных констант (e , h , c , m), то получается следующая теоретическая величина *постоянной Ридберга*:

$$R = 109\,737,3 \frac{1}{\text{см}},$$

тогда как экспериментально из спектроскопических измерений найдено, что

$$R = 109\,677,58 \frac{1}{\text{см}}.$$

Уточнение вышеприведенного расчета — учет того, что электрон вращается не вокруг центра ядра, а электрон и ядро вращаются подобно Земле и Солнцу вокруг общего центра масс, — приводит к *полному совпадению теоретической величины постоянной Ридберга со значением, найденным экспериментально*.

Таким образом, теория Бора впервые позволила объяснить сложное строение спектров и обеспечила такую точность расчетов, которая соперничает с наиточнейшими измерениями. Со времени появления теории Бора возникла уверенность, что, наконец, найден правильный подход к выяснению особенностей внутриатомных процессов, и это определило направление развития физики во все последующие годы вплоть до наших дней.

Вышеприведенные вычисления показывают, что для «водородоподобных» атомов постоянная Ридберга получается равной

$$R = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3 c} Z^2. \quad (9a)$$

Из приведенных формул вытекает простое соотношение для радиусов стационарных орбит в атоме водорода и водородоподобных ионах. По уравнению (6)

$$r_n = \frac{Ze^2}{mv_n^2}.$$

Подставляя сюда значение скорости из уравнения (7), находим:

$$r_n = \frac{h^2}{4\pi^2 Ze^2 m} n^2. \quad (10)$$

Мы видим, таким образом, что радиусы орбит относятся друг к другу, как целые числа 1, 4, 9, 16, ... Приведенные выражения для E_n и r_n справедливы и для эллиптических орбит, если в них радиус заменить большой полуосью эллипса.

Из формулы (10) при $Z = 1$ следует, что радиус ближайшей к ядру орбиты в атоме водорода равен

$$a_1 = \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m} = 0,52917 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

Это значение часто принимают в физике атома в качестве единицы длины.

§ 59. Квантовые числа

Найденные в предыдущем параграфе стационарные состояния атома водорода и водородоподобных ионов с учетом только круговых орбит определяются одним квантовым числом. Теория Бора была в дальнейшем развита Зоммерфельдом, который показал, что при полном вычислении стационарных состояний должны учитываться не только круговые, но и эллиптические орбиты, а также и та пространственная ориентация, которую орбиты могут принимать в магнитном поле. Все это привело к введению в теорию новых квантовых чисел. Те же квантовые числа, что и в теории Бора — Зоммерфельда, но в иной трактовке получаются при наиболее строгом вычислении стационарных состояний по методу, установленному (с 1926 г.) квантовой (волновой) механикой.

Для энергетических уровней водородоподобных ионов вычисления, проведенные с учетом эллиптичности орбит, а также и вычисления, основанные на волновой механике, дают ту же формулу, которая при простейших предположениях была выведена в предыдущем параграфе:

$$E_n = -\frac{2\pi^2 Z^2 e^4 m}{h^2} \frac{1}{n^2}, \quad n=1, 2, 3, \dots$$