

то в нем содержится Z электронов. В единицу времени они рассеивают энергию $Z\sigma I$, а электроны всех $n dx$ атомов — энергию $Z\sigma In dx$, где I — интенсивность падающего пучка. Из-за такого рассеяния интенсивность пучка уменьшается на $I \propto dx$, где \propto называется *коэффициентом рассеяния* и определяется выражением

$$\propto = \sigma n Z. \quad (10.5)$$

Ослабление пучка происходит не только из-за рассеяния, но и из-за *поглощения* рентгеновских лучей. Поглощение сопровождается выделением тепла внутри тела, так что оно принципиально может быть отделено от рассеяния. Сам коэффициент рассеяния \propto пропорционален n , т. е. плотности ρ тела. Поэтому на опыте целесообразно измерять отношение \propto/ρ . Очевидно, $\propto = n A m_H$, где m_H — масса атома водорода, A — относительная атомная масса рассеивающего вещества. Используя для σ томсоновское значение (10.1), нетрудно получить

$$\frac{\propto}{\rho} = \frac{\sigma_T}{m_H} \frac{Z}{A} \approx 0,40 \frac{Z}{A} \text{ см}^2/\text{г}. \quad (10.6)$$

Найденная на опыте величина \propto/ρ оказалась для легких элементов не зависящей от длины волны и равной приблизительно $0,20 \text{ см}^2/\text{г}$. Используя это значение, из (10.6) получаем $Z/A \approx \approx 1/2$, т. е. у легких элементов (за исключением водорода) зарядовое число Z (численно совпадающее с порядковым номером элемента) равно приблизительно половине массового числа A . Это действительно приближенно оправдывается в начале периодической системы элементов. Физическая причина такой закономерности и отступлений от нее будет выяснена при изучении атомного ядра.

§ 11. Спектральные закономерности

1. Накаленные твердые тела испускают *сплошные спектры*. У газов (наряду со сплошной областью) наблюдаются *линейчатые и полосатые спектры*. Линейчатый спектр состоит из ряда закономерно расположенных более или менее узких спектральных линий. В полосатом спектре полосы кажутся сплошными при наблюдении в спектроскоп малой разрешающей силы. При применении спектрального аппарата высокой разрешающей силы они распадаются на множество тесно расположенных спектральных линий.

К началу 20-го века было выяснено, что *линейчатые спектры газов испускаются атомами и ионами, а полосатые — молекулами*. Поэтому их называют также *атомными и молекулярными спектрами*. Атомный спектр водорода удается наблюдать при электрическом разряде в вакуумной водородной трубке только тогда, когда большая часть молекул водорода диссоциировала на атомы. Но в парах иода полосы молекулярного спектра в

основном исчезают уже в процессе диссоциации молекул I_2 на атомы I.

Наличие многих спектральных линий атома указывает на сложность его внутренней структуры. Неудивительно, что богатейший материал, накопленный эмпирически при изучении спектров, послужил в 20-м веке основным фундаментом, на котором развились теория строения атома.

Положение спектральной линии в спектре характеризуется *длиной волны* λ или *частотой* $v = c/\lambda$. Частота более удобна для выражения спектральных закономерностей. Но для ее вычисления надо знать скорость света c , а она была измерена с недостаточной точностью, во всяком случае до самого последнего времени. Длина же волны λ измеряется спектральным аппаратом с высокой точностью — до седьмого десятичного знака и выше. Поэтому вместо v спектроскописты употребляют так называемое *спектроскопическое волновое число* \bar{v} . Это есть число волн, укладывающихся в вакууме на 1 см длины:

$$\bar{v} = 1/\lambda^1). \quad (11.1)$$

В спектроскопии частоту и спектроскопическое волновое число принято обозначать одной и той же буквой v . Во избежание недоразумений мы этого делать не будем. Частоту будем обозначать через v , а спектроскопическое волновое число — через \bar{v} , т. е. в последнем случае ставить над v черточку. Впрочем, вместо \bar{v} предпочтительнее пользоваться обозначением $1/\lambda$.

2. Основным законом спектроскопии, установленным эмпирически в 1908 г., является *комбинационный принцип Ритца*. Он состоит в том, что все многообразие спектральных линий рассматриваемого атома может быть получено путем попарных комбинаций гораздо меньшего числа величин, называемых *спектральными термами* или сокращенно просто *термами*. Частота (волновое число) каждой спектральной линии выражается разностью двух термов:

$$\bar{v} = 1/\lambda = T_{n_1} - T_{n_2}. \quad (11.2)$$

Термы принято считать существенно положительными и нумеровать их так, чтобы с возрастанием номера терма его ве-

¹⁾ В настоящее время приведенные соображения утратили свое значение. Методами нелинейной оптики удалось на опыте измерить частоту световых колебаний и притом с точностью, превышающей измерение длины волны в спектроскопии. Скорость же света в вакууме связана с частотой v и длиной волны λ соотношением $c = \lambda v$. Поэтому в октябре 1983 г. Генеральная конференция по мерам и весам приняла новое определение метра. По этому определению скорость света в вакууме принимается равной

$$c = 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ м/с точно.}$$

Метр же определяется через расстояние, проходимое светом в вакууме в течение одной секунды. Поэтому в принципе было бы безразлично, пользоваться ли в спектроскопии величиной $1/\lambda$ или величиной c/λ .

личина уменьшалась. В приведенной формуле, например, должно быть $n_1 < n_2$, $T_{n_1} > T_{n_2}$. Если фиксировать n_1 и придавать n_2 всевозможные возрастающие значения, начиная с $n_2 = n_1 + 1$, то получится система линий, называемая *спектральной серией*. Совокупность спектральных серий составляет *спектр* рассматриваемого элемента (атома).

Рассмотрим две спектральные линии одной и той же серии:

$$\bar{v}_{12} = T_{n_1} - T_{n_2}, \quad \bar{v}_{13} = T_{n_1} - T_{n_3},$$

предполагая, что $\bar{v}_{12} > \bar{v}_{13}$ (а следовательно, $n_2 > n_3$). Вычитая из первого равенства второе, получим

$$\bar{v}_{12} - \bar{v}_{13} = T_{n_3} - T_{n_2}.$$

Но это есть волновое число какой-то спектральной линии того же элемента, принадлежащей к серии с начальным термом T_{n_1} . Таким образом, из комбинационного принципа следует, что *разность частот (волновых чисел) двух спектральных линий одной и той же серии атома дает частоту (волновое число) спектральной линии какой-то другой серии того же атома*. Впрочем, такой линии может не оказаться в спектре, так как на комбинации термов друг с другом накладываются некоторые ограничения, называемые *правилами отбора*.

3. Аналитические выражения для термов подавляющего большинства элементов неизвестны. В лучшем случае они представляются приближенными эмпирическими или полуэмпирическими формулами. Для атомов щелочных металлов такие формулы будут приведены в § 34. Исключение составляет простейший атом — атом водорода, состоящий из одного протона и одного электрона. Для атома водорода терм с высокой степенью точности имеет вид

$$T_n = \frac{R_H}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots), \quad (11.3)$$

где R_H — постоянная, называемая *постоянной Ридберга* (1854—1919) для водорода. Ее численное значение равно

$$R_H = 109\,678,76(1) \text{ см}^{-1}. \quad (11.4)$$

Такое же выражение, но с другим численным значением постоянной Ридберга справедливо для всех изотопов водорода и всех одноэлектронных ионов (см. § 27).

Из выражения (11.3) путем комбинаций получаются следующие спектральные серии:

Серия Лаймана:

$$\bar{v} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(1 - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 2, 3, 4, \dots \quad (11.5)$$

Эта серия была открыта Лайманом (1874—1954) в 1916 г. в ультрафиолетовой области спектра.

Серия Бальмера:

$$\bar{v} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 3, 4, 5, \dots \quad (11.6)$$

Четыре первые линии этой серии лежат в видимой области спектра и обозначаются через H_α , H_β , H_γ , H_δ , остальные — в области ультрафиолета. На этих четырех линиях Бальмером (1825—1898) в 1885 г. и была выявлена закономерность, выражаемая формулой (11.6). С этого началось систематическое исследование спектральных серий. Мы приводим схематическое изображение серии Бальмера (рис. 20). Таблица 2, в которой

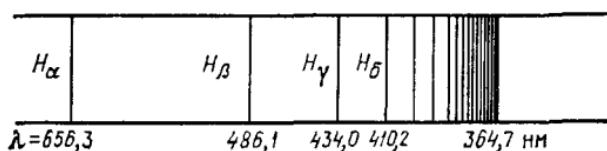


Рис. 20

приведены вычисленные и наблюденные значения длин волн для первых девяти линий серии Бальмера, показывает, с какой высокой точностью формула (11.6) согласуется с опытом. Длины

Таблица 2

Длины волн бальмеровской серии водорода

n	Обозна- чение	λ, нм		n	Обозна- чение	λ, нм	
		вычисле- но	наблюде- но			вычисле- но	наблюде- но
3	H_α	656,279	656,285	8	H_ζ	388,905	388,906
4	H_β	486,133	486,132	9	H_η	383,539	383,540
5	H_γ	434,047	434,046	10	H_θ	379,790	379,791
6	H_δ	410,174	410,173	11	H_ι	377,067	377,065
7	H_ϵ	397,008	397,007				

волны отнесены к воздуху, где они были экспериментально измерены. Поэтому вычисленные по формуле (11.6) длины волн были пересчитаны для воздуха.

Серия Пашена:

$$\bar{v} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n = 4, 5, 6). \quad (11.7)$$

Эту серию предсказал Ритц в 1908 г. на основе комбинационного принципа. Все линии этой серии получаются путем комбинаций из линий серии Бальмера. Рассматриваемая серия в том же году была обнаружена Пашеном (1865—1947) в инфракрасной области спектра.

Серия Брэккета:

$$\bar{v} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n = 5, 6, 7, \dots). \quad (11.8)$$

Серия Пфунда:

$$\bar{v} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n = 6, 7, 8, \dots). \quad (11.9)$$

Эти серии лежат в далекой инфракрасной области спектра. Они были открыты в 1922 г. и 1924 г. соответственно. Конечно, серия Брэккета получается путем комбинаций из линий серии Пашена, а серия Пфунда (1879—1949) — из линий серии Брэккета.

Максимальная длина волны для серии Лаймана получается при $n = 2$. Она равна $\lambda = 4/3R_H = 121,56713$ нм. Соответствующая линия называется *резонансной линией водорода*. Максимальная частота (волновое число) получится по формулам (11.5)—(11.9) при $n = \infty$. Эта частота называется *границей серии*. Для серии Бальмера, например, граница серии равна

$$\bar{v}_\infty = R_H/4 = 27\,419,69 \text{ см}^{-1} \quad \text{или} \quad \lambda_\infty = 4/R_H = 364,70142 \text{ нм.}$$

При приближении к границе серии спектральные линии сгущаются — разность длин волн между ними асимптотически стремится к нулю; стремятся к нулю и интенсивности линий. За границей серии спектр не обрывается, а становится сплошным. Эта закономерность проявляется в спектральных сериях не только водорода, но и других элементов. Здесь также существуют границы серий, за которыми следует сплошной спектр.

§ 12. Постулаты Бора

1. Законы классической физики, по существу, приспособлены для описания *непрерывных процессов*. Между тем резкость спектральных линий, испускаемых атомами химических элементов, указывает на то, что процессам внутри атомов свойственна известная *прерывность* или *дискретность*. Наряду с непрерывностью дискретность должна быть отражена в основных физических законах. Это ясно понял Нильс Бор (1885—1962), сформулировавший в 1913 г. два постулата.

1) *Атом (и всякая атомная система) может находиться не во всех состояниях, допускаемых классической механикой, а только в некоторых выбранных (квантовых) состояниях, характеризующихся определенными прерывными, дискретными значениями энергии $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \mathcal{E}_3, \dots$. В этих состояниях, вопреки классической электродинамике, атом не излучает. Поэтому они называются стационарными состояниями.*

Квантовая механика, пришедшая на смену теории Бора, автоматически приводит к стационарным состояниям с дискретными уровнями энергии. Правда, она допускает и стационарные