

*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

состояния с непрерывными уровнями энергии. Однако в последнем случае электроны и ядра не образуют связанную систему. По крайней мере некоторые из них движутся инфинитно. В атомах же и молекулах составляющие их частицы связаны, т. е. движутся финитно. В этих случаях энергетические уровни дискретны, как того и требует первый постулат Бора (см. § 13, пункт 3, а также § 22). Однако, как уже было упомянуто выше, постулат Бора в квантовой механике не является независимым утверждением. Он является следствием основных принципов квантовой механики.

Сам Бор первоначально принял, что движение электронов в стационарных состояниях атомов характеризуется теми же понятиями и величинами, что и движение частиц в классической механике. Иными словами, оно происходит по определенным траекториям и в каждый момент времени характеризуется определенными значениями координат и скоростей электронов. Такая точка зрения несовместима с основными принципами квантовой механики. Квантовая механика отвергает представление о траекториях, по которым якобы движутся электроны и другие микрочастицы (см. § 20). Поэтому мы, принимая первый постулат Бора, будем характеризовать стационарные состояния только значениями энергии, но не будем вводить никаких наглядных представлений о движении электронов в атомах.

2) При переходе из стационарного состояния с большей энергией  $\mathcal{E}_{n_2}$  в стационарное состояние с меньшей энергией  $\mathcal{E}_{n_1}$  энергия атома изменяется на  $\mathcal{E}_{n_2} - \mathcal{E}_{n_1}$ . Если такое изменение происходит из-за излучения, то при этом испускается один фотон с энергией

$$h\nu = \hbar\omega = \mathcal{E}_{n_2} - \mathcal{E}_{n_1}. \quad (12.1)$$

Такое же соотношение справедливо и для случая поглощения, когда падающий фотон переводит атом с низшего энергетического уровня на более высокий, а сам исчезает. Соотношение (12.1) называется *правилом частот Бора*.

2. Таким образом, атомная система переходит из одного стационарного состояния в другое *скачками*. Такие скачки называются *квантовыми*. Что происходит с системой во время скачка, т. е. между двумя последовательными стационарными состояниями, — на этот вопрос теория Бора не давала ответа. Некоторые ведущие физики считали подобные вопросы принципиально не имеющими смысла, так как (по их мнению) они не допускают экспериментальной проверки. Они выдвигали в качестве теоретико-познавательного принципа требование, чтобы наука не пыталась описывать явления природы способами, не допускающими экспериментальной проверки. Наука должна оперировать только тем, что принципиально доступно наблюдению. Но в такой общей формулировке это требование совер-

шенно бессодержательно, из него нельзя получить ничего нового. Оно получило бы содержание, если бы было указано, что принципиально доступно наблюдению, а что принципиально недоступно. Но никакого общего критерия для решения этого вопроса заранее указать нельзя. На этот вопрос может ответить *только теория*, а правильность последней контролируется опытом. Различные теории отличаются одна от другой, между прочим, тем, как они решают поставленный вопрос. Отказ теории Бора от ответа на вопрос, что происходит во время квантового скачка, указывает на ее недостаток, на ее неполноту. Однако если бы теория отказалась от рассмотрения конкретных явлений до решения этого вопроса, то она вне всяких сомнений оказалась бы бесплодной. Здесь дело обстоит так же, как с законом всемирного тяготения. Ньюton потому достиг успеха, что он сосредоточил внимание на выводе конкретных следствий из указанного закона, совершенно оставив в стороне вопрос о физической природе тяготения.

**3.** Возможны и *многофотонные процессы*, когда переход атома с одного уровня на другой сопровождается испусканием или поглощением не одного, а сразу нескольких фотонов. Но такие процессы *нелинейны*. Они могут происходить только в сильных полях, например в таких, которые возникают в гигантских импульсах лазерного излучения. Их мы рассматривать не будем.

Наконец, возможны и *безызлучательные переходы*, когда энергия выделяется или поглощается, например, не в виде света, а в виде тепла. Атом может совершить переход с одного уровня на другой не обязательно в результате излучения или поглощения фотона, а, скажем, в результате столкновения с другой частицей.

**4.** Правило частот Бора (12.1) объясняет комбинационный принцип Ритца. Из него для спектроскопического волнового числа  $\bar{v} = v/c$  получается

$$\bar{v} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\mathcal{E}_{n_2}}{ch} - \frac{\mathcal{E}_{n_1}}{ch}. \quad (12.2)$$

Сравнивая это соотношение с (11.2), находим

$$T_n = -\mathcal{E}_n/ch. \quad (12.3)$$

Тем самым раскрывается физический смысл спектральных термов. Они определяются энергетическими уровнями атома.

Становится понятным и другой экспериментальный результат. Если в спектре излучения атомарного водорода наблюдается серия Лаймана, то наблюдаются и все прочие спектральные серии: Бальмера, Пашина и пр. Напротив, в спектре поглощения несветящегося атомарного водорода наблюдается только серия Лаймана, а все прочие серии не наблюдаются. Дело в том, что для появления в спектре излучения серий Лаймана необходима энергия, достаточная для удаления электрона

с самого низкого энергетического уровня. При этом могут возбуждаться и вышележащие энергетические уровни, т. е. удаляться электроны с них, так как для этого требуются меньшие энергии. В результате станут возможными переходы между всевозможными энергетическими уровнями, т. е. в спектре излучения появятся всевозможные спектральные серии. Иначе происходит со спектром поглощения. Если водород не излучает, то его атомы находятся в нормальном состоянии, т. е. на самом низком энергетическом уровне. На других уровнях атомов нет. Поэтому при поглощении света возможны только переходы с самого низкого энергетического уровня на более высокие. При таких переходах в спектре поглощения появится только серия Лаймана. Чтобы при поглощении возникли и другие серии, необходимо, чтобы уже до освещения были возбуждены и другие энергетические уровни. Но тогда появится и спектр испускания рассматриваемого газа. Линии поглощения таких серий могут наблюдаться только на фоне спектра испускания газа. Поэтому необходимо, чтобы последние были менее яркими, чем соответствующие линии освещающего излучения. Аналогично ведут себя и спектры других атомов.

5. Совокупность значений энергии стационарных состояний атома  $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \mathcal{E}_3, \dots$  образует *энергетический спектр атома*. По классической теории излучаемые частоты атома (в простейшем случае одномерного движения) также можно представить в виде ряда  $v_1, v_2, v_3, \dots$ , перенумеровав их одним индексом. В этом некоторые авторы видят какое-то противоречие между классической теорией и опытом. Действительно, говорят они, опыт приводит к комбинационному принципу Ритца. Согласно этому принципу и теории Бора каждая частота получается путем комбинации двух термов и должна нумероваться *двумя индексами*, например  $v_{12}, v_{13}, \dots$  Первый индекс указывает номер начального, второй — конечного термов. Поэтому частоты должны образовывать не одномерный ряд, а прямоугольную таблицу, или *матрицу*. Такое выражение является недоразумением. Мы указываем на него только потому, что оно действительно встречается и может быть воспринято читателем как действительное, а не фиктивное выражение. На самом деле, как хорошо известно из математики, элементы прямоугольной матрицы образуют либо конечное, либо счетное множество. Их всегда можно перенумеровать с помощью *одного индекса*, даже в том случае, когда число элементов в каждой строке и каждом столбце матрицы бесконечно велико.

### § 13. Спектр водорода

1. Определение значений энергии атома  $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \mathcal{E}_3, \dots$  в стационарных состояниях называется *квантованием*, точнее — *квантованием энергии атома*. Бор предложил правило кванто-