

býva vždy pomerne malý. Spektrálne čiary čiarového spektra sú buď jednoduché (*singulety*), alebo vykazujú tzv. *jemnú štruktúru*, t. j. sú to vlastne dve (*dublety*), tri (*triplety*), alebo je to aj niekoľko čiar (*multiplety*) vo veľmi malej vzdialenosti od seba. V zhode s teóriou predpokladáme, že čiary v čiarových spektrách zodpovedajú vlneniam s celkom určitými, od stavu plynu nezávislými frekvenciami. Skutočnosť, že spektrálne čiary v čiarových spektrách plynov a pár majú konečnú šírku, vysvetľujeme si tepelným pohybom atómov, čo má za následok zmenu frekvencie vysielaného žiarenia podľa Dopplerovho princípu.

Žiarenie atómov plynu možno získať pri prvkoch, ktorých skupenstvo aj za obyčajných podmienok je plynné, najlepšie pomocou elektrického výboja v Geisslerových trubiciach, v ktorých je plyn pod tlakom 0,1 až 0,3 torr. Čiarové spektrum alkalických kovov a kovov alkalických zemín dostaneme, keď ich vhodnú soľ vložíme do nesvietivého plynového plameňa; jeho teplota postačuje na rozklad takejto zlúčeniny a na vznik pár kovu. Keď chceme získať čiarové spektrum ostatných kovov, vkladáme ich do oblúka uhlíkovej lampy, alebo zhotovíme z nich elektródy pre elektrický oblúk alebo iskrište. Oblúkové a iskrové spektrá kovov nemajú však rovnakú stavbu.

Čiary v spektre určitého prvku sú zdanlivo nepravidelne rozložené. Keď však čiarové spektrum plynu podrobíme skúmaniu pri rôznych podmienkach jeho vzniku, zistíme, že niektoré čiary patria v ňom k sebe v tom zmysle, že napríklad a) majú rovnaký charakter (sú to singulety, dublety a pod.), b) vznikajú za rovnakých podmienok, alebo c) možno ich vlnopočty vyjadriť pomocou spoločného vzorca. Takáto skupina spektrálnych čiar v čiarovom spektre sa nazýva *sériou*.

17.3. Stavba vodíkového spektra. Najjednoduchšie spektrum je čiarové spektrum vodíkových atómov. Vo viditeľnej časti má toto spektrum 4 čiary, ktoré sa označujú $H\alpha$ (červená), $H\beta$ (zelená), $H\gamma$ (modrá) a $H\delta$ (fialová). Ich vlnové dĺžky a vlnopočty sú:

$H\alpha$	$H\beta$	$H\gamma$	$H\delta$
$\lambda = 6\,563$	4 861	4 340	$4\,102 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$
$\varrho = 15\,233$	20 565	23 032	$24\,373 \text{ cm}^{-1}$

Balmer r. 1885 zistil, že vlnové dĺžky všetkých týchto spektrálnych čiar správne vyjadruje vzorec

$$\lambda = 3\,647,2 \frac{n^2}{n^2 - 4} \cdot 10^{-8} \text{ cm} \quad (\text{a})$$

v ktorom písmeno n treba postupne nahradiť celými číslami $n = 3, 4, 5$ a 6 .

Z Balmerovho vzorca vyplýva pre príslušné vlnopočty vyjadrenie

$$\begin{aligned} \varrho &= \frac{1}{\lambda} = \frac{10^8}{3\,647,2} \left(1 - \frac{4}{n^2}\right) \text{ cm}^{-1} = \frac{4 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}}{3\,647,2} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) \\ &= R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) \end{aligned} \quad (1)$$

kde

$$R = \frac{4 \cdot 10^8}{3\,647,2} \text{ cm}^{-1} = 109\,678 \text{ cm}^{-1}$$

a $n = 3, 4, 5$ a 6 .

Čiary nachádzajúce sa vo viditeľnom rozsahu vodíkového spektra tvoria teda sériu (*Balmerovu*), pričom príslušné vlnopočty sú určené rozdielom konštantného člena $R/2^2$ a premenlivého člena R/n^2 , kde n je celé číslo.

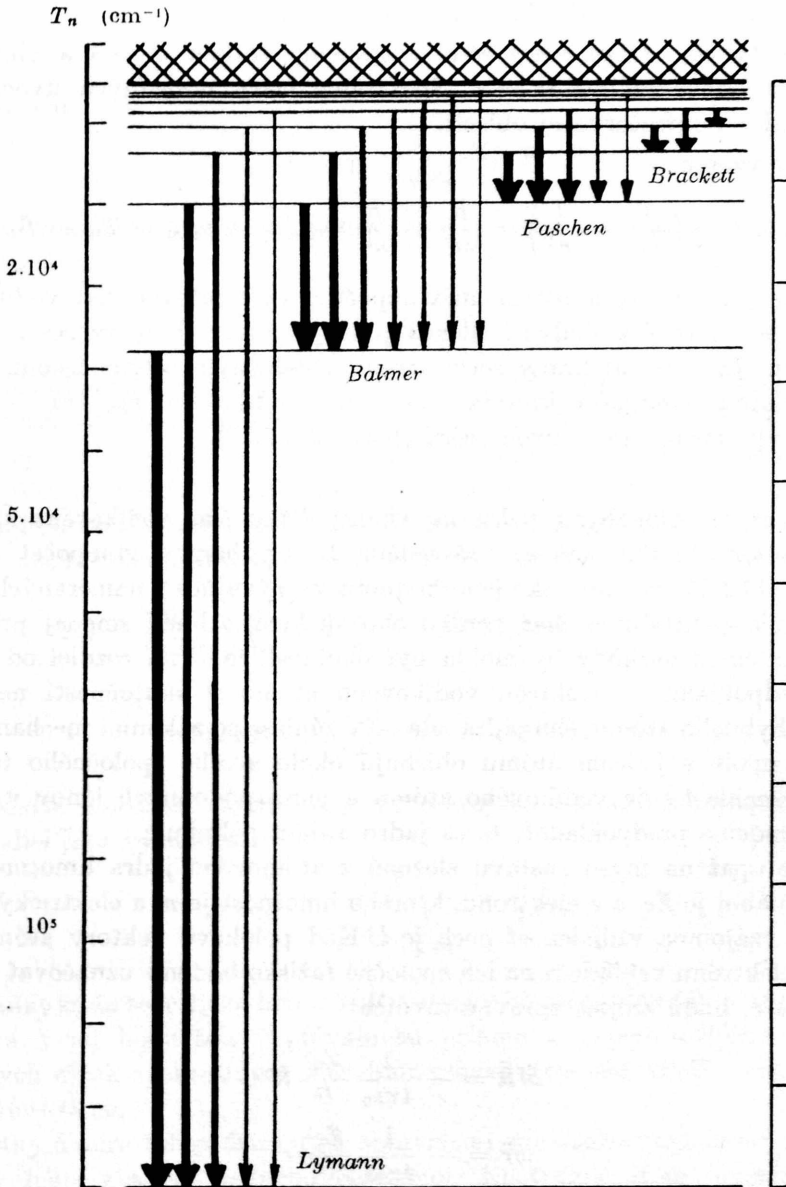
Experimentálny výsledok vyjadrený vzorcom (1) je vo veľmi dobrej zhode s Bohrovou a Sommerfeldovou teóriou vodíkového atómu, lebo vzorec tvaru (1) dostaneme zo vzorca (7.1.16), keď v ňom písmeno m nahradíme číslom 2. Táto zhoda nie je však predsa dokonalá, lebo experimentálne zistená hodnota konštanty R , ktorá vystupuje vo vzorci (1), je menšia ($109\,678 \text{ cm}^{-1}$), než je jej hodnota teoretická ($109\,737,3 \text{ cm}^{-1}$), ktorá vystupuje vo vzorci (17.1.16). Príslušným výpočtom sa v nasledujúcom článku presvedčíme, že hlavnou príčinou tejto nezhody je okolnosť, že elektrón vodíkového atómu sa nepohybuje okolo nehybného atómového jadra, čo sme doteraz pri odvodzovaní všetkých vzorcov predpokladali, ale elektrón aj jadro krúžia okolo svojho spoločného ťažiska.

Podľa Bohra a Sommerfelda každá séria spektrálnych čiar v čiarovom spektre vodíkového atómu sa teoreticky skladá z nekonečne veľkého počtu čiar, ktorých vlnopočty sa dostanú zo vzorca (17.1.16), keď v ňom pri pevnom m za n píšeme stále väčšie celé čísla. Aj tento výsledok teórie bol experimentálne overený. V spektre svetla vydávaného Geisslerovými trubicami naplnenými vodíkom pod veľmi nízkym tlakom možno skutočne nájsť až 20 čiar Balmerovej série a ďalších asi 12 čiar možno pozorovať v spektre niektorých stálíc. Túto okolnosť možno vysvetliť tým, že vznik spektrálnych čiar zodpovedajúcich veľkému n vyžaduje, aby sa elektrón vodíkového atómu mohol v ňom dostať na dostatočne vysokú kvantovú dráhu, teda dráhu s pomerne veľkými rozmermi; to je však možné len pri veľkom zriedení plynu, aké je uskutočnené najmä v atmosfére stálíc.

Hrana Balmerovej série (spektrálna čiara zodpovedajúca kvantovému číslu $n = \infty$) je

$$\varrho_{\infty 2} = R \frac{1}{2^2} = \frac{R}{4}$$

Podľa Bohrovej a Sommerfeldovej teórie vodíkového atómu v spektre vodíka okrem Balmerovej série sú možné ešte aj iné série, zodpovedajúce rôznym hodnotám kvantového čísla m vo vzorci (17.1.16). Takéto série v súhlase s Bohrovou predpoveďou sa aj našli. Sú to:



Obr. 17.2.

Lymanova séria je určená kvantovým číslom $m = 1$. Vlnopočty jej čiar určuje vzorec

$$\varrho_{n1} = R \left(1 - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

Všetky ležia ďaleko v ultrafialovej časti spektra.

Vlnopočty čiar *Paschenovej série* dostaneme voľbou $m = 3$ a vlnopočty *Brackettovej série* voľbou $m = 4$. Spektrálne čiary posledných dvoch sérií ležia všetky v infračervenej oblasti.

Bohrov vzorec

$$\varrho_{n,m} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = \frac{R}{m^2} - \frac{R}{n^2} = \varrho_{\infty,m} - \varrho_{\infty,n} = T_m - T_n$$

umožňuje jednoduchú konštrukciu vlnopočtov spektrálnych čiar vodíkového spektra, lebo každý z obidvoch členov pravej strany tohoto vzorca sa rovná vlnopočtu (tzv. *termu*) hrany série určenej príslušným celým číslom. Podľa tohoto vzorca vlnopočet ktorejkoľvek čiary vodíkového spektra sa rovná rozdielu vlnopočtov hrán dvoch sérií (pozri obr. 17.2).

17.4. Vplyv spolupohybu jadra na vlnové dĺžky čiar vodíkového spektra.

V predložom článku sme sa presvedčili, že Rydbergov vlnopočet určený vzorcom (17.1.17) je väčší, ako jeho hodnota vyplývajúca z nameraných vlnových dĺžok spektrálnych čiar vodíkového spektra, a hneď sme aj pripomenuli, že príčinou nezahody by mohla byť okolnosť, že — na rozdiel od použitého predpokladu — elektrón vodíkového atómu v skutočnosti neobícha okolo nehybného atómového jadra, ale — v súhlase so zákonmi mechaniky — elektrón spolu s jadrom atómu obiehajú okolo svojho spoločného ťažiska. Pre spresnenie teórie vodíkového atómu a jemu podobných iónov v tomto článku budeme predpokladať, že sa jadro atómu pohybuje.

Majme opäť na mysli sústavu zloženú z atómového jadra hmotnosti M , ktorého náboj je Ze , a z elektrónu, ktorého hmotnosť je m a elektrický náboj $-e$. Ich vzájomná vzdialenosť nech je l . Keď polohové vektory atómového jadra a elektrónu vzhľadom na ich spoločné ťažisko budeme označovať písmenami $\mathbf{R}$ a $\mathbf{r}$, budú zrejme správne rovnice

$$M\ddot{\mathbf{R}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{l^2} \mathbf{R}^0$$

$$m\ddot{\mathbf{r}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{l^2} \mathbf{r}^0$$

$$\mathbf{l} = \mathbf{r} - \mathbf{R}$$