

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

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

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

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

v ktorých $\mathbf{l}$ značí polohový vektor elektrónu vzhľadom na jadro atómu. Spojením týchto troch rovníc dostávame rovnicu, ktorá nahradzuje rovnicu (17.1.7)

$$\begin{aligned}\ddot{\mathbf{r}} &= \ddot{\mathbf{r}} - \ddot{\mathbf{R}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{l^2} \left(\frac{\mathbf{r}^0}{m} - \frac{\mathbf{R}^0}{M} \right) = \\ &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{l^2} \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \mathbf{l}^0 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{l^3} \frac{M+m}{mM} \mathbf{l}\end{aligned}$$

t. j. rovnicu

$$\ddot{\mathbf{r}} = -\frac{1}{4\pi\mu\epsilon_0} \frac{Ze^2}{l^3} \mathbf{l} \quad (1)$$

v ktorej namiesto hmotnosti elektrónu m je jeho tzv. *redukovaná hmotnosť* definovaná vzorcom

$$\mu = \frac{mM}{M+m} \quad (2)$$

Vykonaním príslušného výpočtu by sme sa presvedčili, že pri rešpektovaní spolupohybu atómového jadra aj vo vyjadreniach fázových integrálov celkovej radiálnej a uhlovej hybnosti sústavy jadro—elektrón namiesto hmoty elektrónu treba písať jeho redukovanú hmotu. To má za následok, že pri rešpektovaní spolupohybu atómového jadra pre Rydbergov vlnopočet vychádza hodnota v tom istom pomere pozmenená. V prípade vodíkového atómu je

$$\begin{aligned}R_H &= \frac{e^4 m}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \cdot \frac{\mu}{m} = R \frac{\mu}{m} = 109\,737,3 \text{ cm}^{-1} \cdot \frac{1}{1 + \frac{m}{M}} = \\ &= 109\,737,3 \cdot \frac{1836}{1837} \text{ cm}^{-1} = 109\,677,5 \text{ cm}^{-1}\end{aligned} \quad (3)$$

lebo, keďže hmotnosť elektrónu je 1836-krát menšia ako hmotnosť protónu, pre podiel μ/m vychádza:

$$\frac{\mu}{m} = \frac{1}{1 + \frac{1}{1836}} = \frac{1836}{1837}$$

Všimnime si, že teoretická hodnota Rydbergovho vlnopočtu (3) je už prakticky totožná s jej hodnotou vyplývajúcou priamo z experimentálne určených vlnových dĺžok spektrálnych čiar Balmerovej série čiar vodíkového spektra, $R = 109\,678 \text{ cm}^{-1}$.

Všetky úvahy tohto článku sú správne aj pre ionizované hélium, t. j. pre atómy hélia zbavené jedného elektrónu. Neutrálny atóm hélia (atómová hmotnosť $\text{He} = 4,003$) sa skladá z jadra s hmotnosťou rovnajúcou sa približne

štvornásobku hmotnosti protónu a z dvoch okolo jadra obiehajúcich elektrónov. Spektrum héliových atómov (tzv. *oblúkové*) je pomerne dosť zložité. Podľa stavby tzv. *iskrového* spektra hélia, ktoré je veľmi podobné vodíkovému spektru, súdime, že žiaričmi sú v tom prípade jednomocné héliové ióny. Pretože jadrá héliových atómov nesú dvojnásobný elementárny elektrický náboj ($Z = 2$), pre vlnopočty spektrálnych čiar v iskrovom spektre hélia dostávame:

$$\varrho_{nm} = \frac{4R}{1 + \frac{m}{M_{\text{He}}}} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = 4R_{\text{He}} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (4)$$

V tomto vzorci R_{He} je Rydbergov vlnopočet pre hélium, pre ktorý zo spektroskopických meraní vychádza:

$$R_{\text{He}} = \frac{R}{1 + \frac{m}{M_{\text{He}}}} = 109\,722 \text{ cm}^{-1}.$$

Zo sérií spektrálnych čiar iskového spektra hélia do viditeľného rozsahu spadá až séria určená kvantovým číslom $m = 4$.

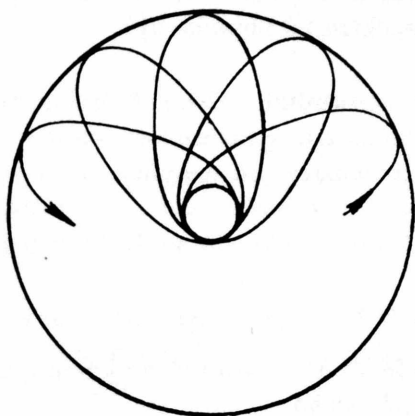
Spektrálne čiary vo vodíkovom spektre a práve tak aj v čiarovom spektre iných prvkov nie sú čiary jednoduché, ale — ako sa o tom môžeme presvedčiť pri používaní spektrografov s väčšou rozlišovacou schopnosťou — skladajú sa obyčajne z dvoch alebo aj väčšieho počtu čiar, ležiacich veľmi tesne pri sebe. Sommerfeld zovšeobecňujúc Bohrove predstavy zaviedol do teórie elektrónového obalu atómov predpoklad, že elektróny môžu obiehať okolo jadier atómov nielen po kruhových dráhach, ale aj po dráhach eliptických, práve preto, aby vysvetlil túto tzv. jemnú štruktúru spektrálnych čiar. Sommerfeld očakával totiž, že energia atómu bude závislá nielen od hlavného, ale aj od vedľajšieho kvantového čísla, inými slovami: pri určitej veľkosti hlavnej polosi eliptickej dráhy elektrónu bude závislá ešte od veľkosti jej vedľajšej polosi. Toto Sommerfeldovo očakávanie sa však nesplnilo, dôsledkom čoho je, že podľa teórie, ako sme ju doteraz podali, vlnopočty spektrálnych čiar sú rovnaké pri prechodoch elektrónu medzi kruhovými aj eliptickými dráhami, keď počiatočné a konečné hlavné kvantové číslo je rovnaké.

Treba však uvážiť, že rýchlosť elektrónu pri jeho obiehaní okolo jadra atómu nie je vzhľadom na rýchlosť svetla vo vákuu zanedbateľne malá, napríklad pre rýchlosť elektrónu obiehajúceho okolo protónu po jednokvantovej dráhe podľa výsledkov čl. 17.1 vychádza: $v_1 = \omega a_1 = 2\pi\nu_1 a_1 = 6,28 \cdot 6,58 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \cdot 0,53 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 2,188 \cdot 10^8 \text{ cm s}^{-1} = 0,0073c$. Pri takejto rýchlosti preja-

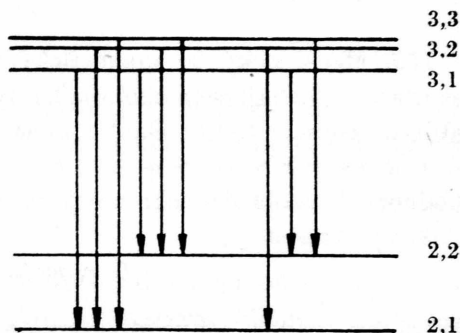
vuje sa už závislosť hmotnosti elektrónu od jeho rýchlosti, pre ktorú zo základov špeciálnej teórie relativity vyplýva vzťah

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

Sommerfeld pri ďalšom spresňovaní svojej teórie stavby elektrónového obalu atómu bral nakoniec ohľad aj na túto okolnosť a dospel k týmto výsledkom: Eliptické dráhy elektrónu nemajú pevnú polohu v priestore, ale sa



Obr. 17.3.

dovolené prechody
Obr. 17.4.

vo svojej rovine pomaly stáčajú, čím vznikajú dráhy tvaru znázorneného na obr. 17.3. Energiu vodíkového atómu a jemu podobných iónov, keď sa ich elektrón pohybuje po dráhe určenej kvantovými číslami n a k , vyjadruje približne platný vzorec

$$E_{nk} = - \frac{\mu Z^2 e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2 n^2} \cdot \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4} \right) \right]$$

kde

$$\alpha = \frac{e^2}{2 \epsilon_0 h c} = \frac{1}{137}$$

Podľa toho energia vodíkového atómu alebo jemu podobného iónu s elektrónom na n -kvantovej dráhe je v malej miere závislá aj od vedľajšieho kvantového čísla k a pre kruhovú dráhu ($k = n$) je väčšia než pre dráhu eliptickú ($k < n$). Pri týchto útvaroch máme teda dve hladiny energie pre dvojquantové dráhy ($n = 2$), tri hladiny pre trojquantové atď., ako je to schematicky naznačené na obr. 17.4. Z toho by vyplývalo, že napríklad vodíková čiara $H\alpha$,

ktorá vzniká pri prechode elektrónu z trojquantovej dráhy na dvojquantovú, by mala mať 6 zložiek, ako je to naznačené na *obr. 17.4* vľavo. Avšak Bohr na základe svojho korešpondenčného princípu odvodil tento dôležitý poznatok. Pri prechode elektrónu musí sa vedľajšie kvantové číslo meniť o jednotku, t. j. možné sú len také prechody elektrónu, pri ktorých $\Delta k = \pm 1$. Hlavné kvantové číslo môže sa pritom meniť o ľubovoľný počet jednotiek, nesmie však ostať nezmenené. Podľa toho $H\alpha$ čiara môže vzniknúť len trojakým spôsobom, ako je to naznačené na *obr. 7.4* vpravo. V skutočnosti sa táto čiara javí len ako dvojité, pričom rozdiel vlnopočtov $\Delta\varrho = 0,365 \text{ cm}^{-1}$ je určený rozdielom energií na dvojquantových dráhach, lebo rozdiely energií na trojquantových dráhach sú také malé, že sa v spektre už neprejavujú.

17.5. Mechanický a magnetický moment elektrónu. Moment hybnosti elektrónu obiehajúceho okolo jadra vodíkového atómu, vzťahujúci sa na jadro atómu, ktoré v tomto článku budeme opäť považovať za nehybné, je $\mathbf{G} = \mathbf{r} \times m\mathbf{v} = \mathbf{r} \times m(\dot{\mathbf{r}}\mathbf{r}^0 + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}) = m\mathbf{r} \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}) = m r^2 \boldsymbol{\omega}$. Jeho absolútna hodnota G podľa druhého zo vzorcov (17 a, b) rovná sa teda zovšeobecnenej uhlovej hybnosti p_φ ,

$$G = m r^2 \omega = m r^2 \dot{\varphi} = p_\varphi$$

ktorá, keďže ide o pohyb stredový, je konštanta. Podľa tohto vzťahu kvantová podmienka $\oint p_\varphi d\varphi = n_\varphi h = k h$, t. j. $2\pi p_\varphi = k h$, alebo

$$G = p_\varphi = k \frac{h}{2\pi} \quad (1)$$

značí, že absolútna hodnota momentu hybnosti elektrónu obiehajúceho okolo atómového jadra je násobkom konštanty $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ celým a kladným číslom.

Možno sa domnievať, že elektrón obiehajúci s veľmi vysokou frekvenciou okolo atómového jadra vytvára vo svojom okolí podobné magnetické pole ako v sebe uzavretý vodič elektrického prúdu, ktorého tvar je totožný s dráhou elektrónu a je v ňom prúd ekvivalentný s obiehajúcim elektrónom. Magnetický moment takéhoto prúdu určuje vzorec (pozri čl. 4.5)

$$\mathbf{M} = \mu_0 I \mathbf{S}$$

kde μ_0 je magnetická permeabilita vákua, I je prúd a $\mathbf{S}$ je príslušne orientovaný plošný vektor, priradený vodičom ohraničenej plochy. Pri frekvencii obiehania elektrónu okolo atómového jadra príslušný ekvivalentný prúd je zrejme $I = ve = e/T$. Pretože plošný obsah eliptickej dráhy elektrónu je πab , pre