

2. Vnútorne elektróny v stabilne obsadených sférach. Tieto elektróny a ich možné dráhy rozhodujú o štruktúre charakteristického čiarového spektra Röntgenovho.

3. Obvodové elektróny vo vonkajšej, úplne (stabilne) ešte neobsadenej sfére. Obvodové elektróny podmieňujú vznik optických spektier prvkov. Pretože rozhodujú aj o ich chemických vlastnostiach, medzi nimi najmä o *mocestve (valencii)* prvkov, nazývajú sa aj *valenčnými elektrónmi*.

17.7. Niektoré zákonitosti v čiarových optických a röntgenových spektrách.

Na doplnenie obsahu predchádzajúceho článku v tomto článku pripomenieme niektoré empiricky zistené zákonitosti v čiarových spektrách optických aj röntgenových, ktoré pre poznanie štruktúry elektrónového obalu jadier atómov mali najväčší význam. Budeme ich hodnotiť už s použitím predstavy o sférach v elektrónovom obale atómových jadier.

Ako sme to už pripomenuli v čl. 17.2, podľa spôsobu budenia pri väčšine prvkov možno rozoznávať optické čiarové spektrá oblúkové a iskrové, pričom je veľmi významné, že oblúkové spektrum určitého prvku sa svojím vzhľadom a štruktúrou veľmi podobá iskrovému spektru prvku s atómovým číslom o jednotku väčším. Napríklad veľmi sú si podobné oblúkové spektrá alkalických kovov a iskrové spektrá kovov alkalických zemín. Obidve sa skladajú z tesných dubletov, usporiadaných do pravidelných sérií.

Pretože neutrálny atóm a jednomocný ión nasledujúceho prvku majú rovnaký počet elektrónov vo vonkajšej sfére, je z uvedeného zrejmé, že oblúkové spektrá sú spektrá neutrálnych atómov, zatiaľ čo spektrá iskrové sú spektrá jednomocných alebo vzácne aj viacmocných iónov.

Prvú zákonitosť v čiarových spektrách našiel — ako už vieme — Balmer r. 1885, ktorý ju vyjadril svojím aj historicky veľmi významným vzorcom 17.3 a, určujúcim vlnové dĺžky čiar jeho menom označovanej série, nachádzajúcej sa vo viditeľnej časti spektra vodíkových atómov. Rydberg neskôr ukázal, že vlnopočet každej čiary Balmerovej série, jedinej vtedy známej série, možno vyjadriť v tvare rozdielu konštantného a premenného člena rovnakého tvaru, $\varrho = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$. Keď potom r. 1890 Kayser a Runge

našli série čiar aj v oblúkových spektrách alkalických kovov, zistil Rydberg, že v týchto spektrách vlnopočty čiar tejže série vždy správne vyjadruje vzorec

$$\varrho = \frac{R}{(m+a)^2} - \frac{R}{(n+b)^2} \quad (1)$$

ktorý podobne ako vzorec pre vlnopočty čiar sérií v spektre vodíku má tiež tvar rozdielu dvoch tzv. *termov*, členov rovnakého tvaru.

Vo vzorci (1) R je Rydbergova konštanta príslušného prvku, veľmi málo odlišná od Rydbergovej konštanty vodíku, m je celé a kladné číslo, ktoré spolu s konštantami prvku a a b charakterizuje určitú sériu, a n je premenné celé číslo, ktorého jednotlivé hodnoty určujú vlnopočty čiar série.

V oblúkových spektrách alkalických kovov boli nájdené tieto série:

1. Hlavná séria (anglicky principal series, z čoho je označenie korekčného člena v premennom terme písmenom p). Skladá sa z jemných dubletov, ktorých vlnopočty určujú vzorce

$$\varrho_1 = \frac{R}{(1+s)^2} - \frac{R}{(n+p_1)^2} = 1S - nP_1, \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

$$\varrho_2 = \frac{R}{(1+s)^2} - \frac{R}{(n+p_2)^2} = 1S - nP_2, \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

Podľa týchto vzorcov dubletový rozdiel vlnopočtov s poradovým číslom n klesá, hrana série je jediná.

2. Ostrá séria (sharp series, s). Skladá sa z jemných dubletov s konštantným dubletovým rozdielom. Vlnopočty určujú vzorce

$$\varrho_1 = 2P_1 - nS = \frac{R}{(2+p_1)^2} - \frac{R}{(n+s)^2}, \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

$$\varrho_2 = 2P_2 - nS = \frac{R}{(2+p_2)^2} - \frac{R}{(n+s)^2}, \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

Hrana série je teda dvojitá.

3. Difúzna séria (diffuse series, d)

$$\varrho_1 = 2P_1 - nD, \quad \varrho_2 = 2P_2 - nD, \quad n = 3, 4, \dots$$

Dubletový rozdiel i dvojitá hrana sú rovnaké ako pri ostrej sérii.

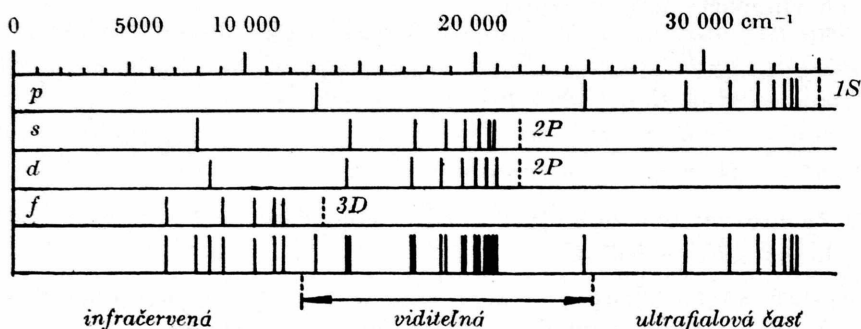
4. Fundamentálna séria (fundamental series, f)

$$\varrho = 3D - nF, \quad n = 4, 5, \dots$$

Hrana série je $3D = \frac{R}{(3+d)^2}$.

Na prvom mieste uvedená séria čiar v oblúkovom spektre alkalických kovov sa menuje hlavnou, pretože sa skladá z najjasnejších a najľahšie vznikajúcich čiar. Čiary ostrej série sa javia v spektre ako veľmi ostré, zatiaľ, čo čiary difúznej série sú pomerne širšie. V menovateľoch týchto termov vystupujúce celé čísla boli zvolené tak, aby po nich nasledujúce korekčné členy boli pravé zlomky. Bezprostredne nemajú teda nič spoločného s kvantovými číslami, ktoré až asi o dvadsať rokov neskôršie zaviedol N. Bohr.

Konštanty R a s , p , d a f pre draslík sú: $R = 109\,737,1 \text{ cm}^{-1}$, $s = 0,770$, $p_1 = 0,2348$, $p_2 = 0,2318$, $d = -0,1465$, $f = -0,01$. Spektrum samo je schematicky znázornené na obr. 17.7, na ktorom sú aj dublety vyznačené len jednoduchou čiarou. Najlepší prehľad o vzniku jednotlivých čiar podáva však grafická konštrukcia vlnopočtov pomocou termov, ktorú tiež pre draslík predstavuje obr. 17.8, podobný obr. 17.2, ktorý sa vzťahuje na čiarové spektrum vodíkových atómov.



Obr. 17.7.

Čiarové spektrá prvkov, ktorých atómy majú dva obvodové elektróny, sú zložitejšie a ešte zložitejšie sú optické spektrá ostatných prvkov.

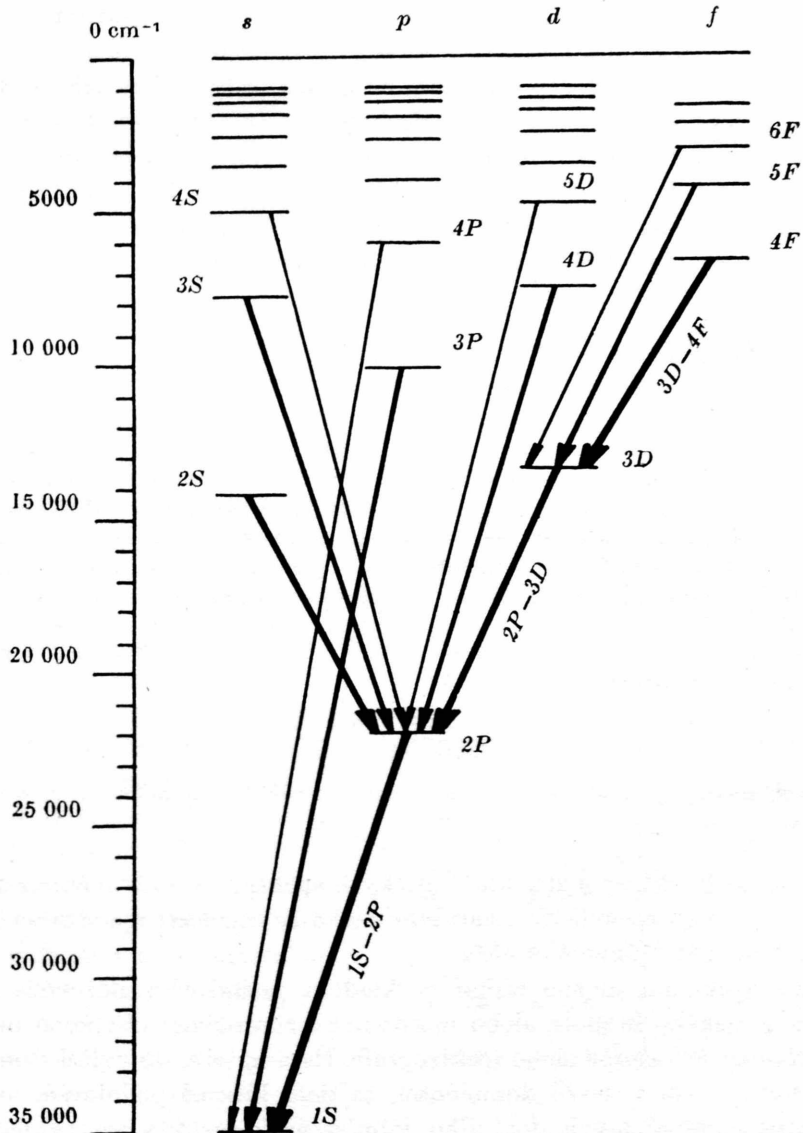
Podobnosť spektra vodíkových atómov a oblúkových spektier alkalickej kovov umožňuje aspoň kvalitatívny výklad vzniku týchto spektier, o čom sa presvedčíme opäť na prípade oblúkového spektra draslíka. Podľa tab. 17.2 valenčný elektrón atómov draslíka 19 K v normálnom stave atómov tohto prvku sa pohybuje po dráhe $4s = 4,1$. Keby nebolo 18 vnútorných elektrónov, podľa vzorca (17.1.14) energia valenčného elektrónu by bola

$$E_{4,1} = -\frac{Z^2 N h}{n^2} = -\frac{19^2 N h}{4^2}$$

kde N je Rydbergov kmitočet a h Planckova kvantová konštanta. V skutočnosti vnútorné elektróny svojim záporným nábojom neutralizujú do určitej miery kladný náboj jadra, čo sa nazýva *tienením*. Dva elektróny na jednokvantovej dráhe a osem elektrónov na dvojkvantových drahách uplatňujú sa pri tienení jadra prakticky dokonale, lebo v porovnaní s obvodovým elektrónom sa pohybujú priemerne v podstatne menšej vzdialenosti od jadra. Ďalších osem elektrónov v trojkvantových drahách pre svoju väčšiu vzdialenosť od jadra tienia jeho kladný náboj len čiastočne. Zvoľme pre koeficient tienenia náboja jadra týmito elektrónmi číslo 0,85. S ohľadom na valenčný elektrón efektívny náboj jadra draslíkového atómu a jeho okolia bude potom $Z'e =$

$= 19e - 2e - 8e - 8 \cdot 0,85e = 2,2e$. Tým pre energiu valenčného elektrónu draslíkového atómu podľa vzorca (17.1.14) vychádza $E_{4,1} = -Z'^2Nh/n^2$, čo prepočítané na vlnpočet hrany série dáva

$$\varrho_{4,1} = \frac{\nu_{4,1}}{c} = -\frac{E_{4,1}}{hc} = \frac{Z'^2N}{4^2c} = R \frac{Z'^2}{4^2} = \frac{R}{n'^2}$$



Obr. 17.8.

kde $n' = 4$: Z' je tzv. *efektívne kvantové číslo*, $n' = 4$: $2,2 = 1,82$. V menovateľi vzorca pre term $1S$ draslíkového atómu vystupuje číslo $1 + s = 1,7701$, ktoré je blízke práve vykonanému odhadu.

Ďalšia možná dráha obvodového elektrónu draslíkového atómu, dráha $4,2 = 4p$, nezasahuje už natoľko k jadrú, a preto tienenie jadra je väčšie ako pri dráhe $4s$. Číslo Z' je preto teraz menšie a efektívne kvantové číslo väčšie, $2,23 = 2 + s$, ako to vyplýva z hodnoty nepremenného termu vystupujúceho vo vzorcoch určujúcich vlnopočty čiar ostrej a difúznej série. Podobne je to pri dráhach $4d$ a $4f$. Hoci najnižšie dráhy valenčného elektrónu alkalickej kovov by mali byť označované $4s$, $4p$, $4d$ a $4f$, s ohľadom na hodnoty príslušných efektívnych kvantových čísel (v prípade draslíka sú to čísla $1,77$; $2,23$; $2,85$; $3,99$) značia sa obvykle ako dráhy $1s$, $2p$, $3d$ a $4f$ a podobne sa značia aj im príslúchajúce termy. Skutočné a efektívne kvantové čísla valenčného elektrónu alkalickej kovov na jeho s dráhach sú:

	Li	Na	K	Rb	Cs
pravé kvantové číslo	2	3	4	5	6
efektívne kvantové číslo	1,59	1,63	1,77	1,80	1,87

Z oblúkového čiarového spektra draslíka (a to isté možno urobiť aj pre ostatné alkalickej kovov) možno odvodiť niektoré aj prakticky dôležité konštanty tohoto prvku. Valenčný elektrón draslíkových atómov za normálneho stavu je na dráhe $4s$, resp., podľa spektroskopického označovania, $1s$. Pri jeho prechode z veľmi veľkej vzdialenosti na túto dráhu vyžiari sa fotón charakterizovaný vlnopočtom rovnajúcim sa vlnopočtu hrany hlavnej série $\varrho = 1S = 35\,006\text{ cm}^{-1}$. Pretože na vzdialenie valenčného elektrónu z jeho dráhy $4s$ ($1s$) do nekonečna, t. j. na ionizáciu atómu draslíka, je potrebná energia fotónu vznikajúceho pri opačnom prechode, táto energia je $E = h\nu = hc\varrho$, ktorej odpovedá ionizačný potenciál

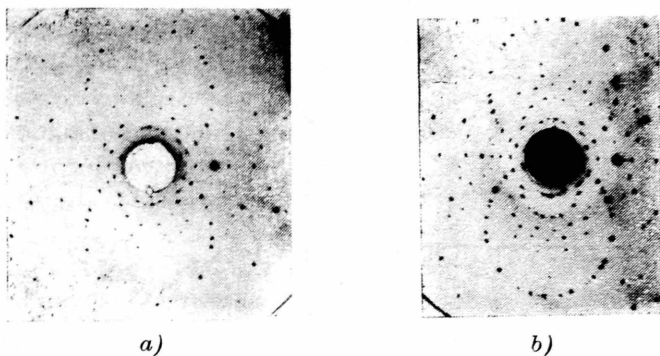
$$V = \frac{E}{e} = \frac{hc\varrho}{e} = \frac{6,624 \cdot 10^{-34} \cdot 2,998 \cdot 10^8 \cdot 3,5006 \cdot 10^6}{1,602 \cdot 10^{-19}} \text{ volt} = 4,32 \text{ volt.}$$

Z priamych meraní ionizačného napätia atómov draslíka v plynnom stave vychádza rovnaká hodnota.

Zatiaľ čo sa štruktúra a zložitosť optických spektier atómov menia s atómovým číslom prvku periodicky, charakteristické Röntgenove spektrá sú jednosmernou funkciou atómového čísla.

Optické spektrum možno získať rozkladom príslušného zloženého svetla pomocou optického hranola alebo mechanicky zhotovenej ohybovej mriežky v optickom spektroskope alebo spektrografe. Hoci už sám objaviteľ Röntgenových lúčov r. 1895 vyslovil domnienku, že tieto lúče sú podobným vlnením ako vlnenie svetelné, trvalo dosť dlho, kým sa našla metóda pre rozklad röntgenových lúčov. Ako dnes vieme, príčinou počiatočných neúspechov bolo,

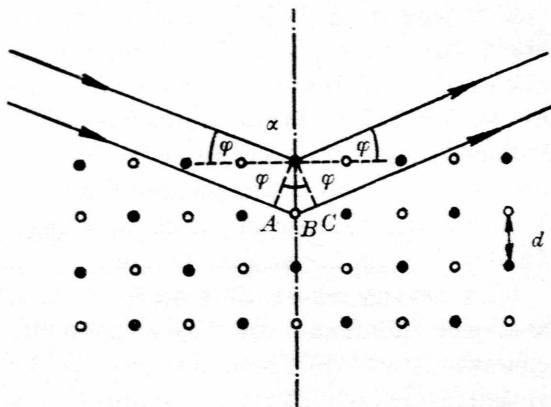
že vlnová dĺžka Röntgenových lúčov je priemerne asi 1 000 rás menšia ako vlnové dĺžky viditeľného svetla, v dôsledku čoho mechanicky zhotovené ohybové mriežky pre Röntgenove lúče neboli dost jemné. Dôkaz vlnivého charakteru Röntgenových lúčov podal ako prvý Laue až r. 1912 tým, že do cesty zväzku Röntgenových lúčov, vychádzajúcich z kovovej antikatódy Röntgenovej lampy, postavil doštičku vybrúsenú z monokryštálu. Na fotografickej doske umiestnenej za kryštálom po jej vyvolaní (*obr. 17.9*) objavil podľa oča-



Obr. 17.9.

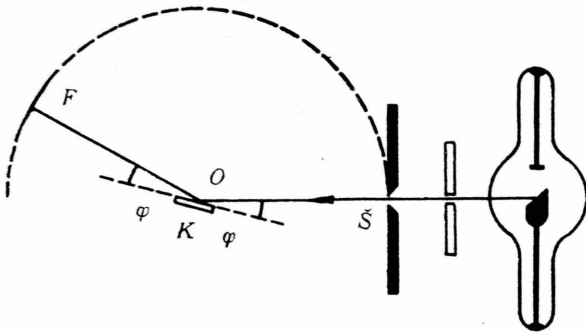
kávania súmerne usporiadané temné body svedčiacie o interferencii Röntgenových lúčov po ich prechode cez kryštál. Tým sa súčasne dokázalo, že do pravidelnej priestorovej mriežky usporiadané atómy kryštálu, ktorých vzájomná vzdialenosť v pevnom telese je len 10^{-7} až 10^{-8} cm, predstavujú ohybovú mriežku dost jemnú pre Röntgenove lúče.

Laueovu myšlienku použili W. H. Bragg a W. L. Bragg (otec a syn) na vypracovanie metódy umožňujúcej presné meranie vlnovej dĺžky Röntgenových lúčov. V kryštáli napr. kuchynskej soli ióny Na^+ a Cl^- sú usporiadané v rovinách rovnobežných s prirodzenou stenou kryštálu a rovnako od seba vzdialených, ako je to znázornené na *obr. 17.10*. Nech je vzájomná vzdialenosť týchto rovín (*mriežková konštanta*) d . Keď na povrch kryštálu dopadne vlnenie pod sklonom φ (doplnek uhla dopadu α), každý atóm v ňom sa



Obr. 17.10.

stáva zdrojom nového vlnivého rozruchu. Prizerajúc k experimentálnym poznatkom možno predpokladať, že sa vlnenie odráža na povrchu kryštálu v smere, ktorý s dopadovou kolmicou zvierá rovnaký uhol ako vlnenie dopadajúce, teda v smere so sklonom tiež φ . Röntgenove lúče vnikajú však hlbšie pod povrch kryštálu a odrážajú sa aj na rôznych pod sebou ležiacich rovinách. Podľa obr. 17.10 dráhový rozdiel vlnení odrazených na dvoch susedných atómových rovinách je $AB + BC = 2d \sin \varphi$. Keď sa tento rozdiel rovná presne násobku vlnovej dĺžky λ celým číslom n , vlnenia odrážané



Obr. 17.11.

jednotlivými pod sebou ležiacimi mriežkovými rovinami kryštálu sa zosilňujú. Podľa toho podmienkou odrazu Röntgenových lúčov na kryštálovej mriežke je Braggových rovnica

$$2d \sin \varphi = n\lambda \quad (2)$$

v ktorej n je celé číslo.

Vo všeobecnosti vlnenie s určitou vlnovou dĺžkou sa teda môže od steny kryštálu intenzívne odrážať pri rôznych sklo-

noch daných uhlom φ . Celé číslo n určuje rád spektra. Keď poznáme mriežkovú konštantu d použitého kryštálu a rád spektra vyjadrený číslom n , určenie sklonu φ , pri ktorom sa Röntgenove lúče odrážajú s relatívne maximálnou intenzitou, umožňuje už vypočítať vlnovú dĺžku skúmaných lúčov.

Uhol sklonu φ sa určuje pomocou *Röntgenových spektrometrov a spektrografov*. Obr. 17.11 predstavuje schému Röntgenovho spektrografu s otáčavým kryštálom. V jeho strede O je kryštál K , ktorý sa pomocou vhodného mechanizmu otáča okolo zvislej priamky idúcej bodom O . Na stenu kryštálu dopadá cez úzku štrbinu \check{S} Röntgenovo žiarenie, vznikajúce v Röntgenovej lampe, ktorej antikatóda bola pokrytá skúmanou látkou. Keď pri otáčaní kryštálu uhol φ nadobudne hodnotu vyhovujúcu rovnici (2), nastane intenzívny odraz Röntgenových lúčov a na fotografickom filme F vznikne príslušná spektrálna čiara. V spektrometroch sa na detekciu odrazených Röntgenových lúčov používa vhodne upravená ionizačná komora.

Už v prvých rokoch 20. storočia, teda ešte pred Laueho objavom, štúdiom absorpcie Röntgenových lúčov zistili Barkla a jeho spolupracovníci, že charakteristické Röntgenovo žiarenie prvku sa skladá z *tvrdšej* zložky (penikavejšej), ktorá bola nazvaná žiarením K , a *mäkšej* (menej penikavej), nazvanej žiarením L . Spektrografickou metódou systematicky študoval charakteristické

Röntgenovo žiarenie Mosley r. 1913, ktorý pri väčšine prvkov našiel dve význačné série čiar: sériu K s kratšími vlnovými dĺžkami, odpovedajúcu tvrdému Barklovmu žiareniu, a sériu L s väčšími vlnovými dĺžkami, odpovedajúcu mäkkej Barklovej zložke. Neskoršie objavil Siegbahn pomocou svojho vákuového spektrografu pri prvkoch s väčšou atómovou hmotnosťou ešte väčšiu sériu M a V . Dolejšek našiel štvrtú sériu N .

Z Mosleyových meraní vyplýva, že série K aj L jednotlivých prvkov sú si podobné, nevyznačujú sa periodičnosťou vzhľadom na atómové číslo prvku a s rastúcim atómovým číslom sa posunujú ku kratším vlnovým dĺžkam, teda smerom k väčším vlnopočtom. Závislosť vlnopočtov začiatočných čiar sérií K a L od atómového čísla vyjadrujú empirické vzorce

$$\varrho_{K\alpha} = \frac{3}{4} R \cdot (Z - 1)^2 = R \cdot (Z - 1)^2 \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) \quad (3a)$$

$$\varrho_{L\alpha} = \frac{5}{36} R \cdot (Z - 7,4)^2 = R \cdot (Z - 7,4)^2 \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) \quad (3b)$$

v ktorých R je Rydbergov vlnopočet. Význam týchto vzorcov spočíva aj v tom, že umožňujú bezpečné určenie atómového čísla prvkov na základe ich charakteristického Röntgenovho spektra.

Čísla 1 a 7,4 v predchádzajúcich vzorcoch vyjadrujú zrejme tienenie jadra vnútornými elektrónmi. Táto okolnosť naznačuje tento mechanizmus vzniku charakteristického Röntgenovho žiarenia:

Elektróny dopadajúce s veľkou energiou na antikatódu Röntgenovej lampy v podobe katódových lúčov sú schopné ionizovať jej atómy aj tak, že vyrazia niektorý ich vnútorný elektrón. Predstavme si, že elektrón katódového žiarenia vyrazil z atómu antikatódy jeden z obidvoch elektrónov K -sféry. Tým sa vytvorilo v atóme voľné miesto pre elektrón s malou energiou, ktoré môže zaujať niektorý elektrón vyššej sféry, napríklad sféry L , pričom vyžiari prebytok svojej energie v podobe fotónu. Tak vznikajú jednotlivé spektrálne čiary K -série. Prechodom elektrónov z vyšších sfér na uvoľnené miesta v L -sfére vznikajú čiary L -série atď.

Podmienkou presného určovania vlnových dĺžok röntgenových lúčov pomocou odrazu na prirodzenej stene kryštálu je dostatočne presná znalosť jeho mriežkovej konštanty d . Možno ju vypočítať z mernej hmotnosti kryštálu, keď je známa jeho vnútorná štruktúra. Z röntgenografických skúmaní vyplýva, že napríklad v kryštáli NaCl ióny Na^+ a Cl^- sa nachádzajú vo vrcholoch kocky, ktorej hrana má dĺžku d . Podľa toho na jeden ión Na^+ alebo Cl^- pripadá v kryštáli priemerne objem d^3 . Objem grammolekuly NaCl , t. j. $(35,457 + 22,991)$ g NaCl je preto $2Nd^3$, keď N značí Avogadrovo číslo. Keď však s značí mernú hmotnosť NaCl , tento objem je tiež M/s , kde M je hmotnosť grammolekuly.

Z rovnice $M/s = 2Nd^3$ vyplýva, že $d^3 = M/2Ns$. Pretože merná hmotnosť NaCl za normálnych podmienok je $s = 2,165 \text{ g cm}^{-3}$, je

$$d^3 = \frac{58,448}{2 \cdot 2,165 \cdot 6,025 \cdot 10^{23}} = 2,23 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

takže $d = 2,814 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$.

17.8. Fotoelektrický a Comptonov jav. Hallwachs objavil r. 1888, že elektricky izolovaná zinková doska s dobre očisteným povrchom pri osvetlení priamym slnečným svetlom stráca svoj záporný elektrický náboj. Keď však

jej náboj je kladný, nemá osvetlenie takýto účinok.

Neskoršie Elster a Geitel poznali, že podobný jav

možno pozorovať aj na iných kovoch, najmä na

kovoch alkalických, ktoré strácajú svoj záporný

náboj aj účinkom obyčajného viditeľného svetla.

J. J. Thomson r. 1898 a nezávisle od neho aj

P. Lenard dokázali, že pri tomto jave, ktorý na-

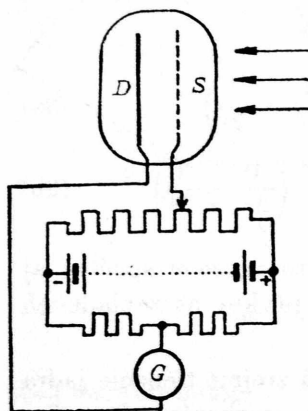
zvali javom *fotoelektrickým*, pôsobením svetla sa z po-

vrchu kovov uvoľňujú elektróny, tzv. *fotoelektróny*,

ktoré povrch kovu opúšťajú rôznymi rýchlosťami, zá-

vislými od kvality kovu aj od vlnovej dĺžky použí-

tého svetla.



Obr. 17.12.

Najlepšie sa fotoelektrický jav študuje pomocou

zariadenia uloženého vo vákuu, znázorneného na

obr. 17.12. Skladá sa z kovovej dosky zhotovenej

zo skúmaného kovu a z kovovej sieťky, ktorá je s doskou rovnobežná. Na

elektrody sa vkladá premenlivé napätie, pričom v okruhu je zapojený aj citlivý

galvanometer. Keď doska je osvetlená svetlom o vhodnej vlnovej dĺžke (banka

obsahujúca elektrody musí byť zhotovená z vhodného materiálu, najlepšie

z kremeňa, ktorý prepúšťa aj svetlo ultrafialové), už pri malom kladnom

napätí sieťky voči doske prechádza medzi obidvoma elektrodami nasýtený

prúd, pri ktorom sú všetky svetlom z plnej elektrody uvoľnené elektróny

sieťkou zachytené. Intenzita tohoto prúdu určuje teda počet elektrónov

uvoľnených z povrchu dosky za jednotku času.

Najväčšiu výstupnú rýchlosť v elektrónov v tomto usporiadaní možno

určiť tak, že sa sieťke udelí záporné napätie V , ktoré sa zväčšuje tak dlho, až

prúd v okruhu práve úplne prestane. V tom prípade kinetická energia naj-

rýchlejších elektrónov je $mv^2/2 = eV$.

Starostlivo vykonanými meraniami sa zistilo:

1. Keď svetlo zvolenej frekvencie je schopné z povrchu skúmaného kovu