

2. STAVBA ATÓMU A JEHO SPEKTRÁ

Z experimentálnych metód mali v rozvoji fyziky jednu z najdôležitejších úloh spektroskopické metódy. Pri identifikácii izotopov, ako sme videli v predošlej kapitole, to boli metódy hmotnostnej spektroskopie. Vo fyzike jadra to bola spektroskopia jadrových žiarení, ktorá sa delí približne na α , β a γ spektroskopiu. Bližšie sa s nimi oboznámime vo fyzike atómového jadra. Vo fyzike atómového obalu je to spektroskopia vo viditeľnej, infračervenej, ultrafialovej a röntgenovej oblasti žiarenia. Z optických a röntgenových spektier atómov sa získali bohaté a veľmi presné informácie o energetických hladinách elektrónov v atómovom obale i o náboji a hmotnosti atómových jadier, čím sa vytvorili predpoklady pre precíznu teoretickú analýzu stavby atómu. Veľmi jemné rozdiely energií medzi stavmi elektrónov, spôsobené napríklad vložením atómov do magnetického, respektíve elektrického poľa, umožnila preskúmať rádiový frekvenčná spektroskopia.

V tejto kapitole sa oboznámime najmä so základnými poznatkami o optických a röntgenových spektrách atómov a s poznatkami o stavbe atómov, ktoré z nich vyplynuli teoretickou analýzou pri tvorbe modelov atómu na pôde tzv. modelovej atomistiky.

2.1. OPTICKÉ SPEKTRÁ ATÓMOV

Aby sme si objasnili, čo rozumieme pod spektrom žiarenia, uvažujme elektromagnetický oscilátor s elektrickým momentom $\mathbf{p} = ql e^{i\omega t}$, kde $\pm q$ sú náboje a l dĺžka dipólu, ktorý za predpokladu, že straty energie vznikajúce pri žiarení sa kompenzujú príkonom energie, kmitá podľa rovnice

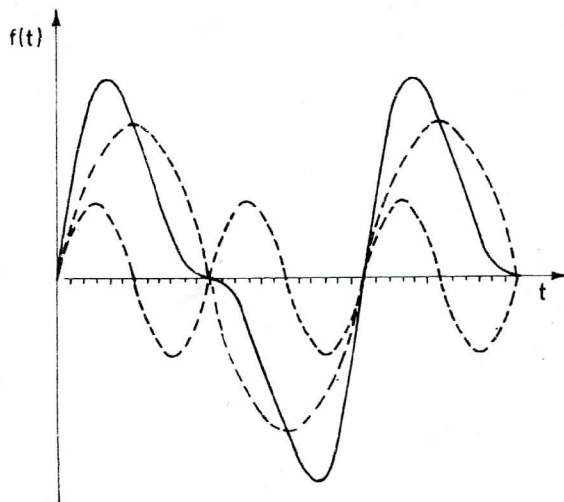
$$\frac{\partial^2 \mathbf{p}}{\partial t^2} + \omega^2 \mathbf{p} = 0 \quad (2.1)$$

Elektromagnetické vlnenie šíriace sa pozdĺž dipólu l rýchlosťou v má uhlové frekvencie

$$\omega_k = \frac{k\pi v}{l} \quad (2.2)$$

kde $k = 1, 2, 3, \dots$. Teda okrem základnej frekvencie ($k = 1$) obsahuje vlnenie aj vyššie harmonické frekvencie ($k = 2, 3, \dots$).

Ani v prípade izolovaného elektromagnetického oscilátora vlnové pole nemá jednoduchý harmonický priebeh. Obsahuje frekvencie $\nu_k = k \frac{\omega}{2\pi}$ a vlnové dĺžky $\lambda_k = c/\nu_k$.



Obr. 2.1. Periodické kmity obsahujúce základný a druhý harmonický kmitočet

Na obr. 2.1 je graf priebehu vlnenia v prípade dvoch harmonických kmitov, na základnom a druhom harmonickom kmitočte

$$f(t) = A \left(\sin \omega t + \frac{1}{2} \sin 2\omega t \right)$$

Postupným pridávaním ďalších vyšších harmonických alebo aj neharmonických kmitov funkcia priebehu $f(t)$ výslednej „výchylky“ sa stáva zložitejšou a môže stratiť aj periodický charakter. Podľa Fouriera ju možno vyjadriť goniometrickým radom

$$f(t) = \frac{1}{2} a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos n\omega t + b_n \sin n\omega t) \quad (2.3)$$

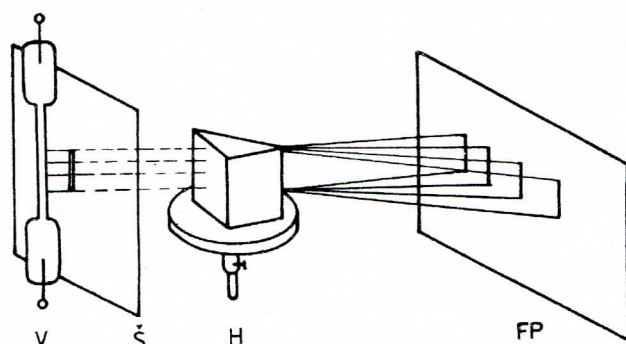
Ak funkcia $f(t)$ stratí periodický charakter, treba namiesto vzťahu (2.3) vziať Fourierov integrál. Vo fyzike sme pri spektrálnej analýze v takej situácii, že pozorujeme výsledné žiarenie systému žiaričov, teda veličinu $f(t)$ a musíme zistiť z akých frekvencií ω_n sa tento rozruch skladá. Matematicky sa problém formuluje rovnicou (2.3) a príslušná metóda sa nazýva harmonickou analýzou. Pri danej funkcii $f(t)$ treba určiť koeficienty a_0 , a_n , b_n tak, aby rovnica bola splnená.

Množinu hodnôt, ktoré nadobúda uvažovaná veličina, nazývame jej *spektrum*. V našom prípade množinu frekvencií, z ktorých sa skladá pravá strana (2.3), nazývame *frekvenčným spektrom žiarenia*. Spektrum môže byť tvorené radom

diskrétnych hodnôt frekvencií a vtedy hovoríme o *čiarovom spektre*. Ak čiary tvoria zahusťujúce sa sústavy — pásy, hovoríme o *pásovom spektre* a ak je množina frekvencií spojitá, hovoríme o *spojitom spektre*.

Fyzikálne zariadenia, ktorými sa robí fyzikálna harmonická analýza, sú spektrálne zariadenia. Využíva sa v nich niektorý z javov závislých od frekvencie žiarenia.

Najznámejším spektrálnym zariadením je *hranolvý spektrograf* (obr. 2.2), ktorý využíva disperziu svetla pri prechode hranolom. So spektrálnymi zariadeniami sa bližšie zaoberať nebudeme, čitateľ sa s nimi už iste oboznámil v optike. Budeme sa zaujímať o základné druhy spektier atómov a o zákonitostiach, ktoré v nich platia.



Obr. 2.2. Elementárna schéma hranolového spektrografu (*V* — výbojka, *Š* — štrbina, *H* — trojboký optický hranol, *FP* — fotografická platňa)

Na vytvorenie spektra potrebujeme sústavu s vlastnou emisiou žiarenia. Ako prvé sa pozorovali sústavy s vysokou teplotou: slnečné žiarenie, plameň, žeravé telesá, elektrický oblúk, elektrická iskra a tleci výboj v zriedených plynoch.

Spektrum vytvorené analýzou žiarenia emitovaného zo zdroja sa nazýva *emisným spektrom*. Charakterizuje vlastné žiarenie zdroja. Ak sa žiarenie, alebo niektoré jeho frekvencie na ceste k analyzátoru absorbujú a v spektre chýbajú, hovoríme o *absorpčnom spektre*. Spektrálne zariadenie, ktoré obsahuje dielce, ktorými žiarenie prechádza, napríklad hranoly alebo šošovky, nikdy nemôže dať čisté emisné spektrum.

Ako sa ukázalo, spektrá tuhých látok, kvapalín a veľmi stlačených plynov sú spojité. Sú charakterizované spojitou množinou frekvencií. Spektrá diskretných častíc (plynov disociovaných molekúl) sú čiarové. Charakterizuje ich séria spektrálnych čiar. Molekulové spektrá (plynov nedisociovaných molekúl) sú pásové. Pásy tvoria husté série spektrálnych čiar.

Fyzici najskôr venovali pozornosť spojitým spektrám, a pretože ako základné spektrálne zariadenie používali optický hranol, významným sa stal objav absorpčných čiar v spojitom slnečnom spektre, ktorý urobil Fraunhofer v roku 1814.

Fraunhoferove absorpčné čiary sa po určení ich vlnových dĺžok stali dôležitými orientačnými polohami v spojitom spektre. Fraunhofer ich označil veľkými písmenami abecedy podľa tabuľky:

	A	B	C	D ₁₂	E	F	G	H	K
λ [nm]	760,8	686,7	686,3	589,6	527,0	486,1	430,8	396,8	393,9
λ [nm]				589,0					
	červená			žltá	zelená	modrozelená	fialová	fialová	

Tak sa umožnili presné merania aj v hranolových spektrách. Spektrá tepelných žiarení sa skúmali ešte skôr, ako bol určený fyzikálny charakter vlnových žiarení. Spektrum sa vytváralo tak, že sa pozorovaná látka vkladala do nesvietiacej časti plameňa a vznikalo tzv. *plameňové spektrum*. Ak sa tuhá látka rozžeraví len na povrchu, takže žiarenie emituje len tenká povrchová vrstva, tak stav, pri ktorom vzniká žiarenie, nie je presne definovaný. Často sa spektrum vytvára tak, že sa kryštály skúmanej látky vložia na Pt-drôt, ktorý sa vkladá do plameňa. Vodivé materiály možno rozžeraviť Joulovým teplom a pritom sa pohodlne pozoruje rozširovanie spektra k fialovej farbe pri zvyšovaní teploty. Veličina, charakterizujúca tok energie žiarenia, musí byť preto len funkciou teploty a vlnovej dĺžky žiarenia. Zákon posuvu maxima vyžiarenej energie ku kratším vlnám s rastúcou teplotou exaktne formuloval W. Wien v roku 1896.

Keď sa príkon energie, udržiavajúcej sústavu na vysokej teplote, zabezpečuje elektrickým oblúkom, príslušné spektrum nazývame oblúkovým. Plameňové a oblúkové spektrá rovnakých systémov sú rovnaké.

Oblúkové spektrá pevných látok, ak sú vodivé, sa vytvárajú tak, že skúmaná látka tvorí anódu a ak sú nevodivé, pridávajú sa do knôtu anódy. Oblúkové spektrá plynov sa vytvoria oblúkom v príslušnej plynovej atmosfére. Spektrá anódového svetla výbojovej trubice sú rovnaké ako oblúkové.

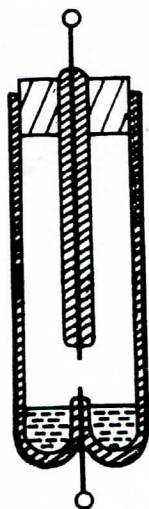
Oblúkové spektrá sú atómové alebo molekulové pásové spektrá. Pri jednosmernom výboji závisí spektrum od gradientu potenciálu. Pri väčších gradientoch môžu molekuly disociovať a okrem pásových vznikajú aj čiarové atómové spektrá (obr. 2.3). Pri striedavom výboji (napríklad z induktora) disociujú molekuly ľahšie.



Obr. 2.3. Tvar oblúkového spektra látky s dvoma rôznymi stupňami disociácie alebo zmesi látok. Pásové spektrum prvej látky (napr. uhlíka) tvorí pozadie, na ktorom vystupuje čiarové spektrum druhej látky (napr. Li, Cu, Ni)

Ak sa príkon energie, potrebný na vytvorenie spektra, uskutočňuje iskrovým výbojom, príslušné spektrum nazývame *iskrovým*. Zistilo sa, že iskrové spektrá sú na čiary bohatšie ako oblúkové spektrá. Napríklad iskrové spektrum dáva príslušné kanálové žiarenie. Pretože častice kanálového žiarenia sú ióny, iskrové spektrá sú spektrami ionizovaných atómov.

Iskrové spektrá pevných látok sa vytvárajú iskrištom zo skúmanej látky. Ak je látka nevodivá, použije sa iskrište, v ktorom je okolo dolnej elektródy roztok skúmanej látky (obr. 2.4).



Obr. 2.4. Iskrište svetelného zdroja spektrografu vhodné na vyšetovanie kvapalných vzoriek

Každéj látke prislúcha viac spektier závislých od fyzikálneho stavu, v ktorom sa emisia uskutočnila. Okrem usporiadania čiar je dôležitá aj štruktúra čiar. Spektrálne čiary majú isté rozloženie intenzity. Keď rozloženie intenzity vykazuje dve alebo i viac maxím, hovoríme o jemnej štruktúre čiar (o dubletoch, tripletoch, kvartetoch atď.). Čiary môžu byť ostré, rozšírené, difúzne (neostré) alebo zošikmené, pretože závisia od stavu žiariacej sústavy.

Pri hľadaní spektrálnych zákonitostí bolo najdôležitejším spektrum vodíka, ktoré je tvorené vo viditeľnej časti štyrmi čiarami. Z nameraných vlnových dĺžok týchto čiar

$$\begin{array}{ll} H_{\alpha} \dots \lambda = 656,2785 \text{ nm (červená)} & H_{\gamma} \dots \lambda = 434,0466 \text{ nm (fialová)} \\ H_{\beta} \dots \lambda = 486,1327 \text{ nm (modrá)} & H_{\delta} \dots \lambda = 410,1736 \text{ nm (fialová)} \end{array}$$

odvodil Balmer [72] zákon pre výpočet vlnových dĺžok v tvare

$$K \cdot \lambda = \frac{k^2}{k^2 - 2^2}, \quad (k = 3, 4, 5, 6)$$

kde $K = 2741\,939 \text{ m}^{-1}$ je konštanta.

Zavedením vlnočtu $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$

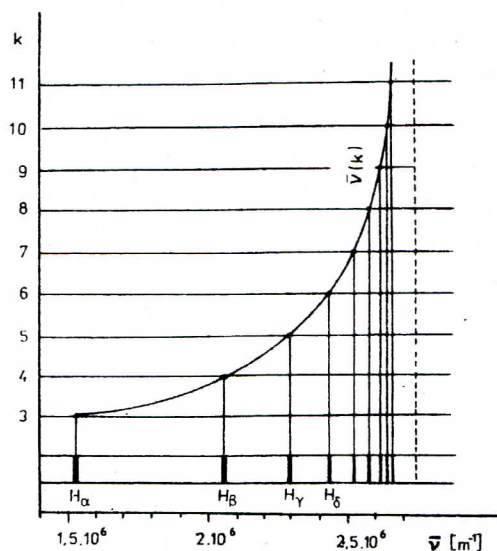
($H_\alpha \dots 1523\,300\text{ m}^{-1}$, $H_\beta \dots 2056\,500\text{ m}^{-1}$, $H_\gamma \dots 2303\,200\text{ m}^{-1}$, $H_\delta \dots 2437\,300\text{ m}^{-1}$) upravil Rydberg [73] Balmerov vzťah na tvar

$$\bar{\nu} = K \frac{k^2 - 2^2}{k^2} = 2^2 K \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{k^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{k^2} \right) \quad (2.4)$$

kde

$$R_H = 10\,967\,758\text{ m}^{-1} \quad (2.5)$$

je Rydbergova konštanta (pre vodík).



Obr. 2.5. Balmerova séria v spektre vodíka a jej vysvetlenie pomocou funkcie $\bar{\nu}(k)$. Čiara H_α je červená, H_β zelená, H_γ fialová a H_δ tiež fialová. Ostatné čiary, ako aj hrana série sú v ultrafialovej oblasti

Všeobecnou vlastnosťou sérií čiar je, že začínajú čiarou nazvanou hlava série (H_α , obr. 2.5), za ktorou sa hustota nasledujúcich čiar zväčšuje s rastúcim vlnočtom a končí čiarou, nazývanou hrana série. Keď zobrazíme funkciu (2.4) v rovine $(\bar{\nu}, k)$, priemety priesečníkov krivky s rovnobežkami s osou $\bar{\nu}$ v bodoch $k = 3, 4, 5, \dots$ určujú vlnočty čiar série a hranu Balmerovej série

$$\bar{\nu}_{\text{hr}} = \frac{R_H}{2^2} = 2741\,000\text{ m}^{-1}$$

ktorej zodpovedá vlnová dĺžka

$$\lambda_{\text{hr}} = 364,8\text{ nm}$$

a leží teda v ultrafialovej oblasti.

Výrazy R_H/k^2 nazval Rydberg spektrálnymi termami. Vlnočty čiar sú teda dané rozdielmi spektrálnych termov. Podobné série objavili v spektrách alkalic-kých kovov Kayser a Runge [74].

Vlnočty čiar sa dali podľa Rydberga vyjadriť ako rozdiely štvorakých termov

$$S \text{ termy } \dots \frac{R}{(n + a_S)^2} = nS, \quad (n = 1, 2, 3, \dots), \quad a_S = 0,7701$$

$$P \text{ termy } \dots \frac{R}{(n + a_{P_{12}})^2} = nP_{12}, \quad (n = 2, 3, 4, \dots), \quad a_{P_{12}} = \begin{cases} 0,2348 \\ 0,2318 \end{cases}$$

$$D \text{ termy } \dots \frac{R}{(n + a_D)^2} = nD, \quad (n = 3, 4, 5, \dots), \quad a_D = 0,1465$$

$$F \text{ termy } \dots \frac{R}{(n + a_F)^2} = nF, \quad (n = 4, 5, 6, \dots), \quad a_F = 0,01$$

Výrazy nS až nF treba pritom chápať ako symbol príslušného termu. Tieto termy sa kombinujú výberovo:

- nekombinujú sa rovnaké termy,
- v rôznych termoch má n rôznu najmenšiu hodnotu,
- nekombinujú sa $S - D$; $S - F$; $P - F$ termy.

Vlnočty spektrálnych čiar sa kombinujú do štyroch sérií, z ktorých prvé tri sú vo viditeľnej oblasti a štvrtá je v infračervenej oblasti žiarenia:

- Hlavnej série (principal — P), obsahujúcej dublety (dvojité čiary)

$$\bar{\nu}_{12} = 1S - nP_{12}, \quad (n = 2, 3, 4, \dots)$$

s hranou $1S$. Medzi tieto čiary patria napríklad sodíkové D_{12} čiary.

- Vedľajšej série (diffuse — D), obsahujúcej neostré (difúzne) dublety

$$\bar{\nu}_{23} = 2P_{12} - nD, \quad (n = 3, 4, 5, \dots)$$

a má aj dvojitú hranu $2P_{12}$.

- Vedľajšej série (sharp — S), obsahujúcej ostré (sharp) dublety

$$\bar{\nu}_{23} = 2P_{12} - nS, \quad (n = 3, 4, 5, \dots)$$

s rovnakou dvojitou hranou $2P_{12}$.

- Fundamentálnej (F), obsahujúcej aj dublety

$$\bar{\nu}_{34} = 3D - nF, \quad (n = 4, 5, \dots)$$

So vzrastajúcim atómovým číslom stávajú sa dublety menej ostrými.

V prípade ostatných atómov sa aj pomery v spektrách komplikujú. Tu sa série

skladajú buď z jednoduchých čiar, alebo z dvojítých čiar (dubletov), respektíve z trojitých čiar (tripletov). Najčastejšie je v spektre viac spolusúvisiacich sérií.

Série dubletov (respektíve tripletov) sú dvojaké:

1. Rozdiely vlnočtov čiar sú stále a séria má dvojitú (respektíve trojitú) hranu;

2. Rozdiely vlnočtov čiar s poradovým číslom n klesajú a hrana je potom jednoduchá.

Hlavná séria (ak obsahuje dublety, respektíve triplety) patrí do druhého druhu spektier; vedľajšie série sú rovnakého druhu a ak patria medzi spektrá prvého druhu, sú v oboch šírky dubletov rovnaké. Kayser a Runge vyjadrili spektrálne termy dvojako

$$A + \frac{B}{n^2} + \frac{C}{n^4}, \quad A + \frac{B}{n} + \frac{C}{n^2} \quad (2.6)$$

naproti tomu Ritz [75] navrhol term tvaru

$$\frac{R}{\left(n + a + \frac{\alpha}{m^2}\right)^2} \quad (2.7)$$

V spektrách zložitejších atómov sú okrem sérií aj jednotlivé čiary alebo grupy čiar so stálym rozdielom vlnočtov. Tieto čiary spĺňajú Ritzov kombinačný princíp. Každý z dvoch termov, ktorých rozdiel dáva vlnočet čiary jednej zo sérií, je samostatný v tom zmysle, že kombinovaný s termom inej série dáva vlnočet čiary, ktorá nepatrí do série.

Presným meraním vlnových dĺžok — najmä v oblasti viditeľného žiarenia — sa zistila veľká rozmanitosť optických spektier atómov. Tvar spektier je pritom periodický a prvky toho istého stĺpca periodickej Mendelejevovej sústavy majú podobné spektrá.

Pri rozlíšení oblúkového a iskrového spektra sa našlo pravidlo: Iskrové spektrum prvku, ktorý je v periodickej sústave napravo, sa veľmi podobá oblúkovému spektru predchádzajúceho prvku. Tým sa potvrdzuje, že za optické spektrá sú zodpovedné valenčné elektróny, a ďalej, že oblúkové spektrum je spektrom neutrálneho atómu, pričom iskrové spektrum patrí ionizovanému atómu.

Podľa uvedeného pravidla:

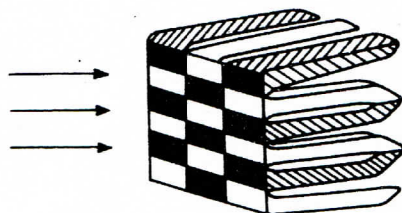
1. Iskrové spektrum He sa podobá oblúkovému spektru H;
2. Iskrové spektrá prvkov druhého stĺpca Mendelejevovej sústavy sa podobajú oblúkovým spektrám prvého stĺpca.
3. Iskrové spektrá $k + 1$ -ého stĺpca periodickej sústavy sa podobajú oblúkovým spektrám k -tého stĺpca. Pritom keď $k + 1 = 1$, treba brať $k = 0$ (stĺpec inertných plynov).

V spektrách meriame nielen vlnové dĺžky prislúchajúce spektrálnym čiaram, ale aj intenzitu žiarenia, ktoré ich vytvára. Je pochopiteľné, že metóda merania závisí od toho, s akou oblasťou vlnových dĺžok svetla máme do činenia. Zatiaľ čo pri vyhodnocovaní viditeľného svetla nám veľmi pomáha oko a rozhodujúcimi sú fotometrické vlastnosti svetla, pri ultrafialovom a infračervenom (IČ) žiarení sa stretávame s určitými zvláštnosťami.

Infračervené žiarenie sa vyhodnocuje najmä na základe jeho tepelného pôsobenia. Spektrálna hustota toku žiarenia v polohe spektrálneho maxima sa určuje rádiometrom, termočlánkom, bolometrom alebo povodičovým fotoodporom. V blízkej IČ oblasti, okolo $1 \mu\text{m}$, ho možno detekovať aj fotobunkami, fotonásobičmi, respektíve polovodičovými fotodiódami a fototranzistormi.

Crookes použil rádiometer (obr. 1.3 b) pre korpuskulárne žiarenie, prenášajúce hybnosť. Ak sa lopatky kolieska rádiometra jednostranne začernia a na tú stranu dopadá IČ žiarenie, ohrejú sa. Pritom molekuly plynu odrážajúce sa od tejto strany väčšou rýchlosťou, spôsobia väčší protínáraz, ktorým sa rádiometer uvedie do rotácie (tzv. rádiometrický efekt). V súčasnosti sa rádiometre používajú prakticky len na demonštračné účely.

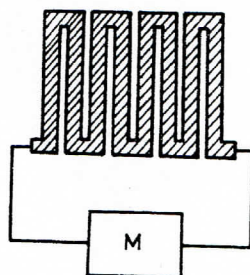
Termoelektrickú metódu zaviedol Rubens (v roku 1898). Termoelementy majú stykové plochy usporiadané v rovine a začiernené, takže tvoria tzv. termostĺp (obr. 2.6). Používajú sa najmä kombinácie kovov s Pt a konštantánom. Dnes sa na tento účel používajú najmä vákuové termočlánky.



Obr. 2.6. Termostĺp s rovinnou čelnou plochou. Na obrázku je kvôli rozlíšeniu jeden kov kreslený ako biely, druhý tmavý. V skutočnosti čelná plocha termostĺpa musí byť čierna. Termočlánky sú elektricky zapojené do série

Bolometrická metóda je založená na závislosti odporu tenkého plošného vodiča od teploty. Podstatou bolometra je začiernený prúžkový vodič Pt hrúbky $0,1$ až $1 \mu\text{m}$, vhodného tvaru (obr. 2.7), nanesený na izolačnej podložke. Zmena odporu vodiča pri ožiarení (zahriatí) sa meria mostíkom alebo galvanometrom. Podobne ako bolometre sa používajú polovodičové fotoodpory, ktoré sú citlivejšie.

Pri analýze infračerveného žiarenia možno použiť šošovky z vhodných materiálov, prípadne hranol, až po prvé pásy selektívnej absorpcie, ktoré začínajú

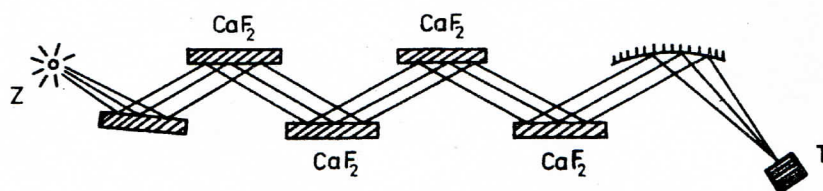


Obr. 2.7. Bolometer s pripojeným meradlom odporu (Wheatstonovým mostíkom) *M*

napríklad v CaF_2 pri $9 \mu\text{m}$, v NaCl pri $17 \mu\text{m}$, v KCl pri $21 \mu\text{m}$. Takto Paschen [76] objavil v spektre vodíka sériu čiar, ktorých vlnočty sú dané zákonom tvaru (2.4)

$$\bar{\nu}_{3k} = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{k^2} \right), \quad k = 4, 5, 6, \dots \quad (2.8)$$

Pri analýze dlhovlnného infračerveného žiarenia sa využíva aj viacnásobný odraz pri rezonančných frekvenciách kryštálov. Meranie je usporiadané podľa obr. 2.8. Žiarenie iných frekvencií sa odrazmi jednak absorbuje, jednak prejde kryštálmi a veľmi sa zoslabí. Merané žiarenie sa preto nazýva zvyškové.

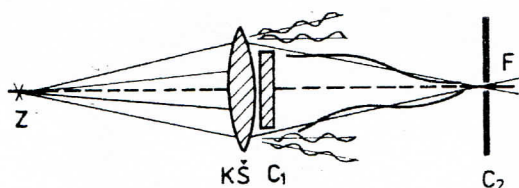


Obr. 2.8. Zisťovanie rezonančných frekvencií kryštálovej mriežky (CaF_2) pomocou zvyškového žiarenia. IČ žiarenie zo zdroja *Z* sa podrobilo viacnásobnému odrazu na kryštálových výbrusoch z vyšetrovanej látky a zvyškové žiarenie sa detekovalo termotípom *T*

Ako rezonančné boli zmerané vlnové dĺžky: CaF_2 ... $23,7 \mu\text{m}$, NaCl ... $52,0 \mu\text{m}$, KCl ... $63,0 \mu\text{m}$, AgCl ... $81,5 \mu\text{m}$, AgBr ... $112,8 \mu\text{m}$.

Na získanie dlhovlnného IČ žiarenia sa používala metóda kremenných šošoviek. Je založená na tom, že index lomu v kremeň je pre $\lambda > 50 \mu\text{m}$ väčší než dve, a preto ohnisková dĺžka kremennej šošovky je značne menšia ako pre kratšie vlny.

V ohnisku kremennej šošovky (obr. 2.9) sa sústredia dlhovlnné lúče, ak sa stred šošovky odcloní. Kombinovaním takého postupu s viacnásobným prechodom šošovkami, sa všetky kratšie vlny odtransformujú a dostaneme sa k najdlhším IČ vlnám, $\lambda = 420 \mu\text{m} = 0,42 \text{ mm}$.



Obr. 2.9. Metóda kremenných šošoviek na získanie dlhovlnného $I\check{C}$ žiarenia (Z — zdroj žiarenia, $K\check{S}$ — šošovka z taveného kremeňa (SiO_2), C_1, C_2 — clony, F — ohnisko šošovky)

V roku 1954 sa podarilo dlhovlnnú hranicu $I\check{C}$ žiarenia posunúť k hodnote

$$\lambda_{\max I\check{C}} = 1,3 \cdot 10^3 \mu\text{m} = 1,3 \text{ mm}$$

ktorá sa prekrýva s najkratšími elektronicky budenými elektromagnetickými vlnami $\lambda = 0,1 \text{ mm}$.

V $I\check{C}$ oblasti možno použiť fotografickú metódu na materiál senzibilizovaný kyaninovými farbivami po vlnovú dĺžku $\lambda = 1,3 \mu\text{m}$. Pokiaľ ide o materiály s normálnou disperziou, možno $I\check{C}$ žiarením vytvárať „obrazy“ po $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$ pomocou elektronických konvertorov obrazu.

Pri analýze žiarenia s kratšími vlnovými dĺžkami ako má viditeľné svetlo, možno použiť metódy optického skúmania až po absorpčnú hranu materiálu. Rozsah spektra v tomto smere rozšíril Schumann použitím vákuového spektrometra s odrazovou dutou mriežkou a fotografického alebo fotoelektrického určovania maxim. Dostal sa tak až po $\lambda = 100 \text{ nm}$.

Oblasť, ležiaca v intervale vlnových dĺžok 250 nm až 120 nm nazýva sa Schumannovou. Takéto vlnenie vzduch veľmi pohlcuje a má silné biologické účinky. Je zaujímavé, že pre toto žiarenie je H_2 úplne priehľadné (bez absorpcie).

K ešte kratším vlnovým dĺžkam postúpil Lyman [77] a objavil v tej oblasti sériu čiar vo vodíkovom spektre s vlnovými dĺžkami

$$\bar{\nu}_{1k} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{k^2} \right), \quad (k = 2, 3, 4, \dots) \quad (2.9)$$

určenými zase zákonmi (2.4). Je pozoruhodné, že hrana Lymanovej série má vlnovú dĺžku určenú Rydbergovou konštantou $\bar{\nu}_{1\infty} = R_H/1^2$.

Ako zdroje používal Lyman výbojky s elektródami Mg, Al, Fe a Ca a pomocou nich získal vlnovú dĺžku $\lambda = 52 \text{ nm}$. Millikan sa dostal až k vlnovej dĺžke $\lambda = 20 \text{ nm}$ a dnes sa pokladá za krátkovlnnú hranicu ultrafialovej oblasti $\lambda_{\min} = 10 \text{ nm}$.

Elektromagnetické žiarenie z intervalu $\lambda_{\max} = 1,3 \text{ mm}$ až 10 nm sa nachádza v spektre telies zahriatych na veľmi vysoké teploty, a preto vystúpilo do popredia rozdelenie energie v spojitom spektre horúcich sústav.

Keď pre elektromagnetické žiarenie použijeme pojem oktávy (pre pomer hornej ν_2 a dolnej ν_1 hranice frekvencií oktávy platí $\nu_2/\nu_1 = 2$), tak zistíme, že celé elektromagnetické spektrum horúcich telies zaberá vyše sedemnášť oktáv

$$\frac{\nu_{\max} UV}{\nu_{\min} I\check{C}} = \frac{2,997 \cdot 10^{16}}{2,300 \cdot 10^{11}} = 1,303 \cdot 10^5 \doteq 2^{17}$$

2.2. PRVÉ MODELY ATÓMU

Experimentálny dôkaz elektrónu podnietil Thomsona v (roku 1906) vytvoril prvý model zloženého atómu [78]. Predpokladal, že jadrom atómu je spojitě rozloženie pozitívneho náboja, v ktorom „plávajú“ elektróny tak, že sa príťažlivé sily medzi kladným nábojom a elektrónmi kompenzujú odpudivými silami medzi elektrónmi. Vonkajším pôsobením sa môžu elektróny z rovnovážnych polôh vychýliť a uviesť do kmitavého pohybu, ale frekvencie týchto kmitov s frekvenciami spektrálnych čiar nesúvisia.

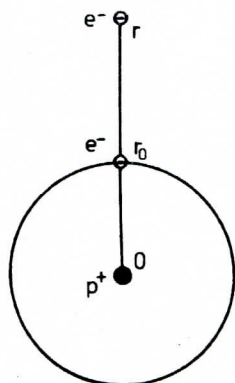
Rozptylové pokusy s α časticami viedli Rutherforda [67] k objavu atómového jadra a k zisteniu, že jeho rozmery sú 10^{-5} -krát menšie než klasický polomer atómu. Rutherford preto postavil prvý planetárny model atómu:

1. Kladné elektrické jadro je obkľúčené obiehajúcimi elektrónmi;
2. Náboj jadra a počet elektrónov sa rovná protónovému číslu Z .

V tomto modeli atómu je spojená skúsenosť o súvislosti elektricky nabitých častíc so vznikom elektromagnetického žiarenia: Uvažujme vzájomnú energiu dvoch nesúhlasne nabitých častíc: elektrónu $-e$ a protónu $+e$ vo vzdialenosti r

$$W = -k \int_r^{\infty} \frac{e^2}{r^2} dr = -k \frac{e^2}{r} \quad (2.10)$$

(obr. 2.10), kde $k = 1/4\pi\epsilon_0$. Energia (2.10) má zápornú hodnotu a znižuje sa pri zmenšení vzájomnej vzdialenosti častíc.



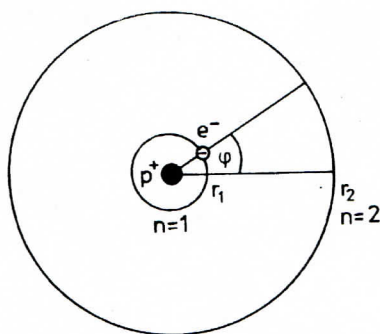
Obr. 2.10. Rutherfordov planetárny model atómu — náčrt k výpočtu energie elektrónu e^- v elektrickom poli protónu p^+ a energie vyžiareného fotónu pre atóm vodíka

Elektrón nepadá až na protón ($\lim r \rightarrow 0$), pretože energia (2.10) by divergovala. Ak existuje ich najmenšie možné priblíženie r_0 , kde Coulombovu silu vyrovnáva odstredivá sila obiehajúceho elektrónu, vzájomná potenciálna energia sa zmenší vyžiarením fotónu

$$h\nu = ke^2 \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r} \right)$$

Pretože však existenciu polohy minima vzdialenosti r_0 nemožno v tomto modeli zdôvodniť, musel by obiehajúci elektrón po špirále klesnúť na protón, pri stálom sprievodnom žiarení. Rutherfordov model preto nevysvetľuje vznik čiarového spektra atómu.

Aby ťažkosti predchádzajúcich modelov prekonal, postavil Niels Bohr v roku 1913 novú teóriu. Zakladala sa na troch postulátoch, ktoré sú z hľadiska klasickej fyziky nezdôvodniteľné. Možno o nich predpokladať, že signalizujú osobitosť zákonov mikrosвета [79].



Obr. 2.11. Bohrov model atómu — náčrt k formulácii teórie. Uvažuje sa atóm vodíka — p^+ je protón (jadro atómu vodíka), e^- obiehajúci elektrón, r_1 , r_2 polomery prvých dvoch možných stabilných dráh elektrónu, n_1 , n_2 — príslušné kvantové čísla

1. Elektrón môže stabilne obiehať okolo protónu len po kruhových dráhach (obr. 2.11) určených kvantovou podmienkou pre hybnosť p

$$\oint p \, ds = 2\pi r m v = nh \quad (2.11)$$

kde $n = 1, 2, 3, \dots$ je celé číslo, nazvané kvantovým číslom. Podľa tejto podmienky môže integrál z hybnosti elektrónu p po stacionárnej (uzavretej) dráhe v atóme nadobúdať len diskkrétne (nespojité) hodnoty, dané celočíselným násobkom Planckovej konštanty h . Túto podmienku formuloval na základe skutočnosti, že h má rozmer momentu hybnosti.

Pri obehu na kvantových dráhach sa Coulombova sila a odstredivá sila vzájomne kompenzujú

$$mr\omega^2 = \frac{mv^2}{r} = k \frac{e^2}{r^2}, \quad k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \quad (2.12)$$

a elektrón obiehajúci po kvantovej dráhe nevyžaruje.

3. Atóm vyžiari fotón $h\nu$ pri prechode elektrónu z vyššej do nižšej kvantovej dráhy podľa frekvenčnej podmienky

$$h\nu = W_{n_2} - W_{n_1} \quad (n_2 > n_1) \quad (2.13)$$

kde n_2, n_1 sú kvantové (celé) čísla.

Pri pohybe elektrónu na rôznych kvantových dráhach sú premennými parametrami azimut φ a kvantové číslo n , ktoré určujú aj polomer dráhy. Potenciálna a kinetická energia sústavy má tvar

$$W_p = -k \frac{e^2}{r}$$

$$W_k = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} k \frac{e^2}{r}$$

ako zrejme vyplýva zo vzťahu (2.12). Celková energia sústavy je

$$W = W_p + W_k = -\frac{1}{2} k \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{2} mv^2 \quad (2.14)$$

Z postulátov (2.11) a (2.12) vyplývajú rovnice

$$mr^2\omega = \frac{h}{2\pi} n \quad mr^3\omega^2 = ke^2$$

odkiaľ vychádza rýchlosť elektrónu

$$v = r\omega = k \frac{2\pi e^2}{nh} = \frac{e^2}{2\epsilon_0 h} \frac{1}{n}$$

a podľa vzťahu (2.14) vychádza energia elektrónu na n -tej kvantovej dráhe

$$W_n = -k^2 \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{e^4 m}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad (2.15)$$

Z frekvenčnej podmienky vyplýva energia vyžiareného fotónu

$$h\nu = -(W_{n_1} - W_{n_2}) = k^2 \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) =$$

$$= \frac{e^4 m}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

alebo po zavedení vlnočtu $\bar{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$, Balmerov zákon (2.4) v tvare

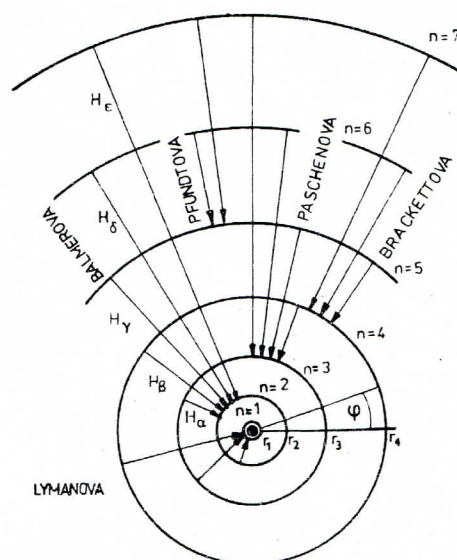
$$\begin{aligned}\bar{\nu} &= k^2 \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3 c} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = \\ &= \frac{e^4 m}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)\end{aligned}\quad (2.16)$$

Odtiaľ pre teoretickú hodnotu Rydbergovej konštanty [52] platí

$$R_\infty = k^2 \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3 c} = \frac{e^4 m}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = 10\,973\,731,2 \text{ m}^{-1}\quad (2.17)$$

Táto je oproti spektrálnej hodnote (2.5) len o trochu väčšia.

Z hľadiska klasickej fyziky nemožno zdôvodniť kvantovú podmienku (2.11) a rovnovážny stav elektrónov na kvantových dráhach. Súhlas Rydbergovej konštanty a vypočítaných vlnočtov spektrálnych čiar s nameranými je však až prekvapujúco dobrý. Predvídanie štyroch sérií čiar okrem Balmerovej, dáva Bohrovej teórii heuristický význam. Sú to série (obr. 2.12):



Obr. 2.12. Bohrov model atómu — vznik spektrálnych sérií vodíka pri preskokoch elektrónu z vyšších energetických hladín na nižšie

Lymanova (v UV oblasti) ... $n_1 = 1, n_2 = 2, 3, 4, \dots$, [77]

Paschenova (v IČ oblasti) ... $n_1 = 3, n_2 = 4, 5, 6, \dots$, [76]

Brackettova (v IČ oblasti) ... $n_1 = 4, n_2 = 5, 6, 7, \dots$, [80]

Pfundtova (v IČ oblasti) ... $n_1 = 5, n_2 = 6, 7, 8, \dots$, [81]

Najdôležitejšie výsledky Bohrovej teórie, ohlasujúce nové kvantové zákony mikrosveta, sú:

1. Z rovníc (2.14) a (2.15) vychádzajú polomery kvantových dráh

$$r_n = \frac{h^2}{k4\pi^2 e^2 m} \cdot n^2 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi e^2 m} \cdot n^2 \quad (2.18)$$

Pre prvú kvantovú dráhu odtiaľ vyplýva

$$r_1 = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad (2.19)$$

a túto hodnotu nazývame klasickým polomerom atómu vodíka.

2. Dráhový moment hybnosti je celočíselným násobkom hodnoty

$$\frac{h}{2\pi} = \hbar \quad (2.20)$$

ktorá ako kvantum tohto momentu sa popri základnej jednotke sústavy používa v atómovej fyzike ako jeho jednotka. Dráhový moment hybnosti elektrónu sa teda nemôže meniť spojito, ale len nespojito po kvantách (2.20).

3. Obežná frekvencia elektrónu

$$\frac{1}{T} = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{v}{2\pi r} = k^2 \frac{4\pi^2 e^4 m}{h^3} \frac{1}{n^3} = \frac{e^4 m}{4\epsilon_0^2 h^3} \frac{1}{n^3}$$

a pre prvú kvantovú dráhu dostaneme

$$\frac{1}{T} = 6,58 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \quad (2.21)$$

4. Obiehajúci elektrón tvorí prúd $I = -e/T$ a zodpovedá mu magnetický moment, ktorý je tiež kvantovanou veličinou

$$p_M = \mu_0 I S = -\mu_0 \frac{e}{T} \pi r^2 = -\mu_0 \frac{eh}{4\pi m} n \quad (2.22)$$

kde $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$ je magnetická permeabilita vákua a S je plocha opísaná dráhou elektrónu. Elementárne kvantum tohto momentu

$$\mu_B = \mu_0 \frac{eh}{4\pi m} \quad (2.23)$$

sa nazýva Bohrovým magnetónom a používa sa ako jednotka magnetického momentu atómov a molekúl.

Keď dráhový moment hybnosti označíme $p_\varphi = \hbar n$, platí

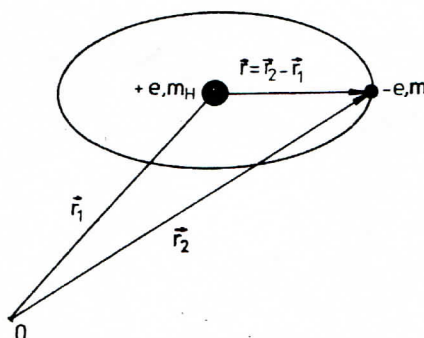
$$p_M = -\mu_0 \frac{e}{2m} p_\varphi \quad (2.24)$$

Ešte lepšia zhoda teoreticky vypočítanej a experimentálne určenej hodnoty Rydbergovej konštanty sa docieli vtedy, keď sa nepredpokladá, že protón je nehybný, ale uvažuje sa pohyb elektrónu a protónu okolo spoločného ťažiska, tzv. barycentrický pohyb.

Pohybové rovnice elektrónu a protónu podľa obr. 2.13 majú tvar

$$\ddot{\mathbf{r}}_2 = \frac{1}{m} \mathbf{F}_{21}, \quad \ddot{\mathbf{r}}_1 = \frac{1}{m_H} \mathbf{F}_{12}$$

pričom \mathbf{F}_{12} je vzájomná príťažlivá sila medzi protónom a elektrónom a platí $\mathbf{F}_{12} = -\mathbf{F}_{21}$.



Obr. 2.13. Barycentrický pohyb elektrónu a protónu v atóme vodíka. Ťažisko sústavy je nehybné a nachádza sa pri protóne na spojnici protón — elektrón

Ak sa bude vzťahovať pohyb elektrónu na protón, tak jeho pohybová rovnica bude mať tvar

$$\ddot{\mathbf{r}} = \ddot{\mathbf{r}}_2 - \ddot{\mathbf{r}}_1 = \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{m_H} \right) \mathbf{F}_{21}$$

Na jej pravej strane vystúpi redukovaná hmotnosť μ

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{m_H}$$

alebo

$$\mu = \frac{m}{1 + m/m_H} \quad (2.25)$$

Započítaním barycentrického pohybu elektrónu dostaneme pre vodík, pre ktorý $m/m_H = 1/1836,1$, Rydbergovu konštantu

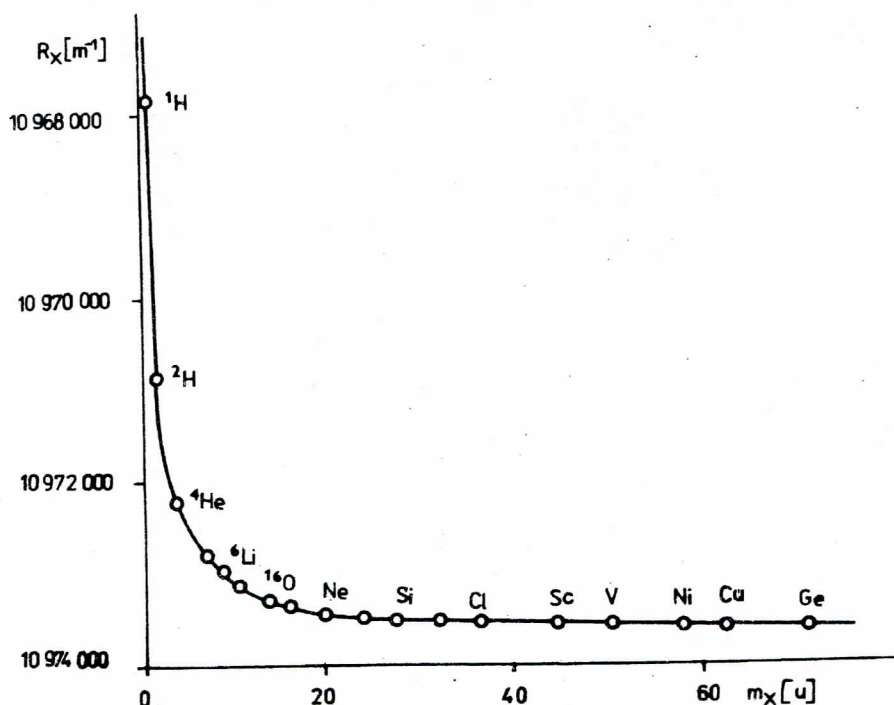
$$R_H = k^2 \frac{2\pi^2 e^4 \mu}{h^3 c} = \frac{R_\infty}{1 + m/m_H} = 10\,967\,769 \text{ m}^{-1} \quad (2.26)$$

čo je hodnota veľmi blízka k spektroskopicky zistenej hodnote. Pritom R_∞ značí teoretickú hodnotu Rydbergovej konštanty (2.17), vypočítanú pre nehybné (ako by nekonečne ťažké) jadro.

Rydbergova konštantka pre jadro s hmotnosťou m_x je

$$R_x = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m}{m_x}} \quad (2.27)$$

Grafický priebeh tejto závislosti je na obr. 2.14. S rastúcim m_x konverguje R_x k hodnote R_∞ .



Obr. 2.14. Závislosť Rydbergovej konštanty R_x od hmotnosti jadra atómu m_x

Najpokročilejší model atómu vodíka v rámci klasickej (nie kvantovomechanickej) teórie vypracoval A. Sommerfeld. Zoznámime sa s ním v čl. 2.7 a 2.8.

2.3. DÔKAZY EXISTENCIE ENERGETICKÝCH HLADÍN

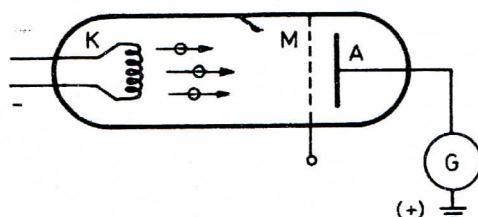
Nové výsledky Bohrovej teórie si vyžiadali experimentálne overenie. Najdôležitejší bol dôkaz existencie energetických hladín atómu, lebo táto z Coulombovho zákona nevyplýva.

Prvým takým dôkazom bola vlastne existencia čiarových emisných spektier. Tento však so zreteľom na vtedajšie poznatky nepostačoval a bolo treba nájsť ďalší.

Možnosť tohto dôkazu navodili skúsenosti s nepružným rozptylom elektrónov v plynnom prostredí. Tu sa pozoroval jav, že elektrónom sa prednostne odoberá energia pri ich určitej energii, ktorý dostal názov selektívna absorpcia.

Energia, ktorú častice plynu odnímajú elektrónom pri selektívnej absorpcii, sa musí rovnať pri existencii energetických hladín rozdielu energií dvoch hladín. Len túto energiu sú totiž schopné prijímať častice plynu. Tok elektrónov tvorí elektrický prúd a straty energie tohto toku, spôsobené selektívnou absorpciou, sa musia prejavíť merateľnými zoslabeniami elektrického prúdu.

Na tomto založili svoje experimenty James Franck a Gustav Hertz [82]. Použili experimentálne usporiadanie podľa obr. 2.15. Žeravá katóda K emituje elektróny, ktoré postupujú k anóde A zriedenou atmosférou skúmaného plynu (ortuťových pár). Pred anódou je sieťková mriežka M , udržiavaná na trochu vyššom potenciáli (asi o 0,5 V) ako anóda. Mriežka zachycuje elektróny, ktoré stratili energiu selektívnou absorpciou v plyne.



Obr. 2.15. Usporiadanie Franckovho—Hertzovho experimentu

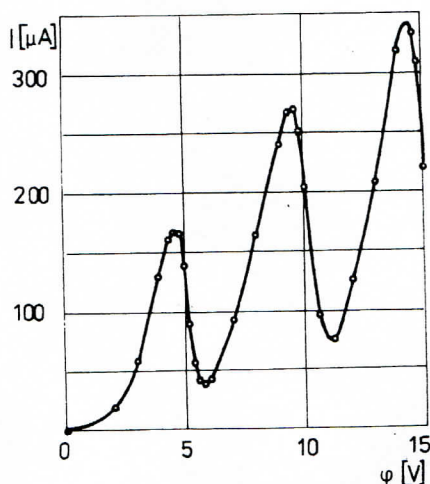
Kým elektróny nedosiahnu energiu rovnajúcu sa rozdielu hladín energie absorbujúcich častíc, tak energiu takmer nestrácajú (selektívna absorpcia prebieha rezonančne) a prúd narastá ako termoemisný (obr. 2.16). Keď elektróny túto energiu dosiahnu, odovzdajú ju časticiam a nastáva pokles prúdu. Pri postupnom zväčšovaní potenciálu medzi katódou a anódou vytvára sa na priebehu prúdu viac maxím a miním.

Vzdialenosti maxím na osi potenciálu sú rovnaké a rovnajú sa $\Delta\varphi$, takže rozdiely medzi hladinami energie sa rovnajú $e\Delta\varphi$. Vzďialenosť prvého maxima od počiatku je trochu menšia, pretože termoemisné elektróny majú už určitú výstupnú energiu.

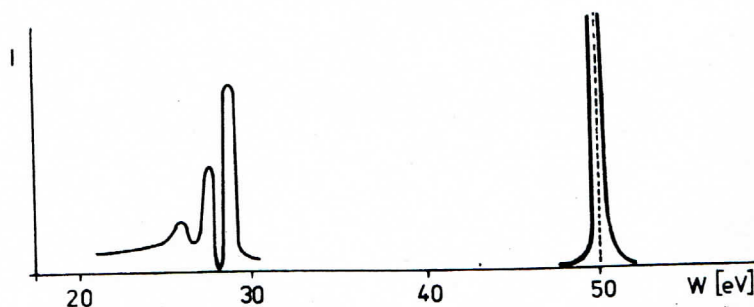
Pri použití pár Hg Franck a Hertz zistili rozdiel energetických hladín

$$W_2 - W_1 = e \cdot \Delta\varphi = 4,9 \text{ eV}$$

Pri rekombinácii ortuťových iónov musia preto vznikáť fotóny s energiou 4,9 eV, čomu zodpovedá vlnová dĺžka vyžiareného fotónu $\lambda = 250$ nm. Spektroskopicky určená vlnová dĺžka rekombinačných fotónov bola $\lambda = 253,7$ nm.



Obr. 2.16. Závislosť anódového prúdu od napätia medzi anódou a katódou pri Franckovom—Hertzovom experimente



Obr. 2.17. Energetické spektrum elektrónov uvoľnených ionizáciou hélia zistené pomocou analýzy v magnetickom poli. Spektrálna čiara pri 50 eV patrí budiacim elektrónom

Opísanou metódou sa dokazuje existencia energetických hladín atómov, ale neurčuje sa ich množina, ani absolútne hodnoty energie v jednotlivých hladinách. Množina energetických hladín sa určuje pomocou monochromatických elektrónov, prechádzajúcich atmosférou veľmi zriedeného skúmaného plynu, aby sa vylúčili opakujúce sa selektívne absorpcie. Výstupný zväzok elektrónov sa podrobí magnetickej analýze. Ak má pôvodný zväzok elektrónov energiu W_0 a v magnetickom spektrografe vzniknú čiary prislúchajúce energiám W_1, W_2, \dots , hladiny energie sú

$$W_0 - W_1, \quad W_0 - W_2, \dots$$

Pri budení atómov monochromatickými elektrónmi s energiou W_0 vzniknú spektrálne čiary, ktorých fotónom zodpovedá energia menšia ako W_0 . Napríklad

spektrum pôvodne monochromatických elektrónov $W_0 = 50$ eV po prechode héliom poskytuje elektrónové spektrum podľa obr. 2.17. Sú v ňom okrem maxima $W_0 = 50$ eV ešte ďalšie maximá $W_1 = 28,8$ eV, $W_2 = 27,2$ eV, $W_3 = 26,38$ eV.

Odtiaľ vyplývajú energetické hladiny He

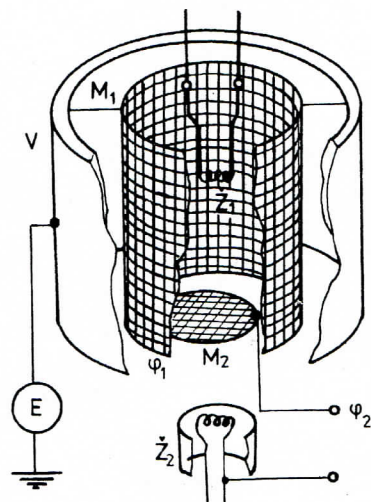
$$W_0 - W_1 = (50 - 28,8) \text{ eV} = 21,2 \text{ eV}$$

$$W_0 - W_2 = 22,8 \text{ eV}, \quad W_0 - W_3 = 23,6 \text{ eV}$$

Tieto hodnoty sú v dobrom súlade so spektrálne zistenými hodnotami.

Na určenie absolútnych hodnôt energií jednotlivých hladín treba poznať energiu, potrebnú na vytrhnutie elektrónu z atómu — tzv. ionizačný potenciál (názov sa zavádza so zreteľom na mieru $e\Delta\varphi$ tej energie, pri ktorej je premenlivý len potenciál).

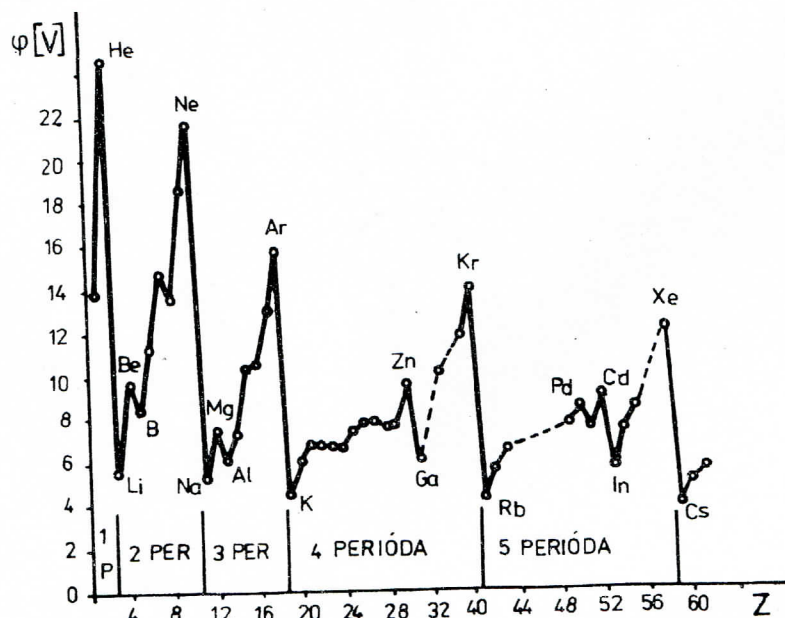
Hertzovo usporiadanie na meranie ionizačných potenciálov je na obr. 2.18. Pri žeravení vlákna \check{Z}_1 a potenciálovom rozdiel φ_1 medzi ním a mriežkou M_1 prechádza termoemisný prúd. Mriežka M_1 je spojená s valcom V , ktorý ju obklopuje.



Obr. 2.18. Hertzovo usporiadanie na meranie ionizačných potenciálov atómov plynu

Pri zvyšovaní žeravenia vlákna \check{Z}_1 sa prúd najprv zväčšuje a potom sa znižuje, až zanikne. Príčinou je vytvorenie priestorového náboja v okolí vlákna \check{Z}_1 . Ak do priestorového náboja dopadajú elektróny zo žeraveného vlákna \check{Z}_2 , urýchlené potenciálovým rozdielom φ_2 mriežky M_2 na takú energiu, že ionizujú plyn vo výbojovom priestore, priestorový náboj sa rozpadá a prúd medzi \check{Z}_1 a M_1 sa obnoví.

Urychľovací potenciál φ_2 , pri ktorom sa prúd práve obnovuje, je ionizačný potenciál. Ionizačné potenciály atómov sú periodickou funkciou atómového čísla (obr. 2.19). Najväčšie ionizačné potenciály majú inertné plyny: He ... 24,75 eV, Ne ... 21,48 eV, Ar ... 15,2 eV, ..., čo poukazuje na uzavretosť ich elektrónových obalov.



Obr. 2.19. Závislosť ionizačného potenciálu atómov od atómového čísla

Najmenšie ionizačné potenciály majú jednoelektrónové alkalické kovy: Li ... 5,37 eV, Na ... 5,11 eV, K ... 4,32 eV, Rb ... 4,1 eV, Cs ... 3,9 eV, ktorých elektróny na najvyššej neúplne obsadenej hladine sú najslabšie viazané.

Dôležitý je ionizačný potenciál vodíka

$$\varphi_{\text{ion}}(\text{H}) = 13,539 \text{ eV} \quad (2.28)$$

pretože ho možno vypočítať z energetického termu (2.15) ako energiu prvej kvantovej hladiny. Rovná sa energii fotónu, vznikajúceho prechodom vzdialeného elektrónu ($n_2 \rightarrow \infty$) na prvú energetickú hladinu (prvú kvantovú dráhu)

$$h\nu_L = \frac{hR_\infty c}{1 + m/m_H} \frac{1}{1^2} = \frac{e^4 m}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{1 + m/m_H} = 2,167 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

a pretože

$$h\nu_L = 2,1662 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 13,539 \text{ eV}$$

tejto energii zodpovedá vlnočet Lymanovej hrany

$$\bar{\nu}_L = \frac{\nu_L}{c} = \frac{2,1662 \cdot 10^{-18}}{hc} = 10\,920\,400 \text{ m}^{-1} \approx \frac{R_H}{1^2} \quad (2.29)$$

s príslušnou vlnovou dĺžkou $\lambda_L = 91,178 \text{ nm}$.

Na odtrhnutie druhého a ďalších elektrónov z atómu sa spotrebuje menšia energia ako energia, ktorá zodpovedá prvému ionizačnému potenciálu. Príslušné potenciály majú názov druhý, tretí, atď., ionizačný potenciál.

Ak uvažujeme atóm, ktorý má v jadre Z protónov, úplne ionizovaný až na jeden elektrón, potom jeho energetický term je taký istý ako pre jednoelektrónový systém

$$W_n = -Z^2 \frac{R}{1 + m/m_A} \frac{1}{n^2} \quad (2.30)$$

kde m_A značí hmotnosť jadra.

Spektrálnej hrane takto ionizovaného atómu napríklad pre $Z = 30$, $A = 60$, $m_A = 60 m_H$, zodpovedá vlnová dĺžka ($n = 1$)

$$\lambda = \frac{1 + m/m_A}{R_\infty Z^2} = \frac{1}{R_A Z^2} \approx 0,1013 \text{ nm} \quad (2.31)$$

ktorá spadá už do oblasti röntgenového žiarenia.

Hladinám energie vnútorných elektrónov (pre väčšie Z) zodpovedajú preto röntgenové fotóny. Röntgenové charakteristické spektrum vzniká preto tak, že rýchlymi elektrónmi sa vyrážajú vnútorné elektróny atómov antikatódy a pri obsadzovaní takto uvoľnených miest elektrónmi z vyšších hladín sa vyžarujú fotóny čiar charakteristického spektra.

Z Bohrovej teórie však nemožno vypočítať energetické termy zložitejších atómov. Už atóm hélia tvorí podľa konkrétnej predstavy skladby atómu sústavu troch telies, ktorá je riešiteľná len približne.

Existencia energetických hladín atómu sa dokazuje aj pri uvádzaní atómu do stavu vyššej energie (vzбудení) a nasledujúcom vyžarení fotónu, pomocou tzv. rezonančných spektrálnych čiar. Akt vzbudenia a emisie sa však spravidla nepozoruje individuálne, ale vždy len v súbore atómov.

Do stavu vyššej energie — stavu vzbudenia — môže sa atóm dostať absorpciou energie rôznej formy:

1. Selektívnou absorpciou energie elektrónov;
2. Rezonančnou absorpciou energie fotónu;
3. Termickým budením v telesách zohriatych na vysokú teplotu.

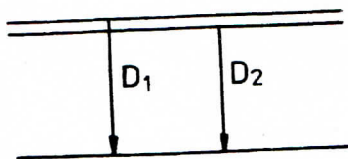
Pre atóm je charakteristické vždy kvantum energie, ktoré sa rovná rozdielu energií hladín. Pri emisii fotónu sa zníži energia atómu o jej hodnotu odnesenú fotónom.

Existencia energetických hladín atómu sa dokázala buđením elektrónmi a selektívnou absorpciou energie elektrónov. Keby išlo o budenie atómov elektrónmi s energiou rovnajúcou sa rozdielu energií dvoch hladín atómu, excitoval by sa do vzbuđeného stavu najväčší počet atómov a emisia fotónov pri preskokoch elektrónov na nižšiu hladinu by viedla k najintenzívnejšej spektrálnej čiare.

Ak sa energie budiacich elektrónov líšia od uvažovanej energie, je výtazok vzbuđených atómov menší a vytvára sa spektrálna čiara menšej intenzity. Budenie atómov do stavu vyššej energie preto prebieha rezonančne a príslušné spektrálne čiary označujeme ako rezonančné.

Citlivejšie, než budenie elektrónmi, je uvádzanie atómov do stavu vyššej energie absorpciou energie fotónu. Energia atómu sa absorpciou fotónu zvýši a emisiou fotónu rovnakej frekvencie sa zasa zníži. Aj takto vznikajúce spektrálne čiary nazývame rezonančnými.

Keď napríklad ožiarime sodíkové pary svetlom žltej Na čiary D_{12} ¹⁾, po uvedení do vzbuđeného stavu dávajú tieto pary rovnaké spektrum, teda dvojitú čiaru $D_{1,2}$. Ak ich však ožiarime len svetlom jednej z čiar dubletu D_{12} , rezonančné spektrum tvorí len táto čiara. V prípade Na a čiary D_{12} ide o dve rezonančné spektrálne čiary. Čiara D má jemnú štruktúru súvisiacu s dvojitou energetickou hladinou (obr. 2.20).



Obr. 2.20. Vznik žltého sodíkového dubletu

Dublet D_{12} vzniká len v množine atómov Na, v ktorej sú určité počty vzbužené na energiu jednej, respektívne druhej podhladiny.

V teórii atómu — v prípade čiar s jemnou štruktúrou — musia vychádzať aj všetky podhladiny, charakterizujúce štruktúru spektrálnej čiary množiny žiariacich atómov.

Žiarenie atómov po predchádzajúcej absorpcii energie nazývame fluorescenčným žiarením. Atóm po absorpcii energie môže vo vzbuđenom stave zotrvať istý čas, ktorý nazývame dobou života vzbuđeného stavu. Ak je doba života vzbuđeného stavu rádovo 10^{-7} s, hovoríme o fluorescencii, ak je dlhšia, hovoríme o fosforescencii.

¹⁾ Čítaj D jedna, dve

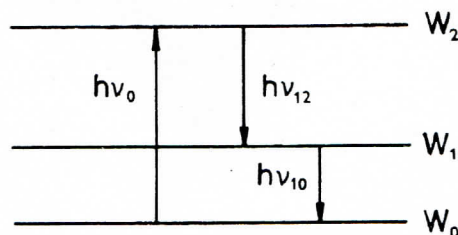
Po absorpcii fotónu $h\nu_0$ a prechode atómu z hladiny energie W_0 do W_2 (obr. 2.21), môže sa energia vyžiariť v kaskáde: Najprv prechodom z hladiny W_2 na W_1

$$h\nu_{12} = W_2 - W_1$$

potom prechodom z hladiny W_1 na W_0

$$h\nu_{10} = W_1 - W_0$$

pričom $\nu_{12}, \nu_{10} < \nu_0$. V tomto prípade ide o fotoluminiscenciu. Aj keď fotón $h\nu_0$ patrí do oblasti neviditeľného žiarenia, aspoň jeden z fotónov $h\nu_{12}, h\nu_{10}$ patrí do oblasti viditeľného žiarenia.



Obr. 2.21. Vznik fluorescenčného žiarenia atómov

Rezonančné spektrálne čiary, vznikajúce pri rôznych spôsoboch budenia atómov, dokazujú jasne existenciu energetických hladín atómu, a to jednak jednoduchých, jednak so štruktúrou, vedúcou v žiariacom systéme atómov k dubletom, tripletom, atď.

V zmesiach pár sa pri rezonančnom budení jednej z nich, budí i čiara najbližšej nižšej energie druhej pary. Jav sa nazýva senzibilizovaná fluorescencia.

Ak sa atóm nachádza vo vzbuđenom stave v čase t , potom v čase $t + dt$ môže byť v takom istom stave, charakterizovanom energiou W_2 , alebo ho nájdeme v stave energie W_1 , po spontánnom vyžiarení fotónu $h\nu = W_2 - W_1$. Javu vyžiarenia zodpovedá určitý dej v atóme — preskok elektrónu z hladiny W_2 na hladinu W_1 , ktorý nemôžeme kauzálne analyzovať. Proces vzbudenia a vyžiarenia musíme chápať ako štatistický jav a prechod atómu medzi dvoma stavmi energie môžeme charakterizovať len určitou pravdepodobnosťou p_{12} .

Intenzita spektrálnych čiar je úmerná počtu atómov N , nachádzajúcich sa vo vzbuđenom stave. Pri termickom budení je počet atómov, vzbuđených do vyššieho stavu energie úmerný absolútnej teplote. Budenie prebieha v podstate selektívnou absorpciou energie a počet častíc s väčšími energiami stúpa s teplotou so zreteľom na štatistický zákon rozloženia rýchlostí.

Úbytok — dN vzbuđených atómov za čas dt bude

$$-dN = p_{12}N dt$$

a vyžiarená energia, vedúca k spektrálnej čiare, bude

$$-dN \cdot hv = p_{12}N hv \cdot dt$$

Intenzita spektrálnej čiary ubúda tak, ako ubúda počet atómov vo vzbuđenom stave

$$J = p_{12}N_0 hv e^{-p_{12}t} = J_0 e^{-p_{12}t} \quad (2.32)$$

Ak za časový interval $\langle 0, t \rangle$ vykoná energetický prechod $hv = W_2 - W_1$ $p_{12}N dt$ atómov, tak zostáva za ten čas určitý počet atómov, ktoré zotrvali v stave vzbuđenja W_2 . Súčet dôb života je $t \cdot p_{12}N dt$ a súčet dôb života všetkých atómov, v ktorých sa uskutočnil energetický prechod v intervale $\langle 0, \infty \rangle$, bude

$$\int_0^{\infty} t p_{12}N dt$$

Stredná doba života vzbuđeného stavu je

$$\tau = \frac{1}{N_0} \int_0^{\infty} t p_{12}N dt = p_{12} \int_0^{\infty} t e^{-p_{12}t} dt$$

Po integrácii metódou per partes pre strednú dobu života dostaneme

$$\tau = \frac{1}{p_{12}} \quad (2.33)$$

Strednú dobu života vzbuđeného stavu atómov odmeral prvýkrát W. Wien. Využil na to pokles intenzity zvolenej spektrálnej čiary zväzku kanálových lúčov. Zväzok kanálových lúčov vstupoval štrbinou do evakuovaného priestoru, kde sa mohlo uskutočniť spontánne žiarenie. Svietači zväzok kanálových lúčov sa viedol rovnobežne s optickou štrbinou spektrometra. Tak vznikajú spektrálne čiary klesajúcej intenzity. Pri rýchlosti kanálových lúčov v sa dostanú do polohy y za čas t , pričom $t = y/v$. Pre pomernú intenzitu v závislosti od polohy platí

$$\frac{J}{J_0} = e^{-p_{12}t} = e^{-\frac{t}{\tau}} = e^{-\frac{y}{v\tau}}$$

odtiaľ odmeraním intenzity môžeme určiť τ .

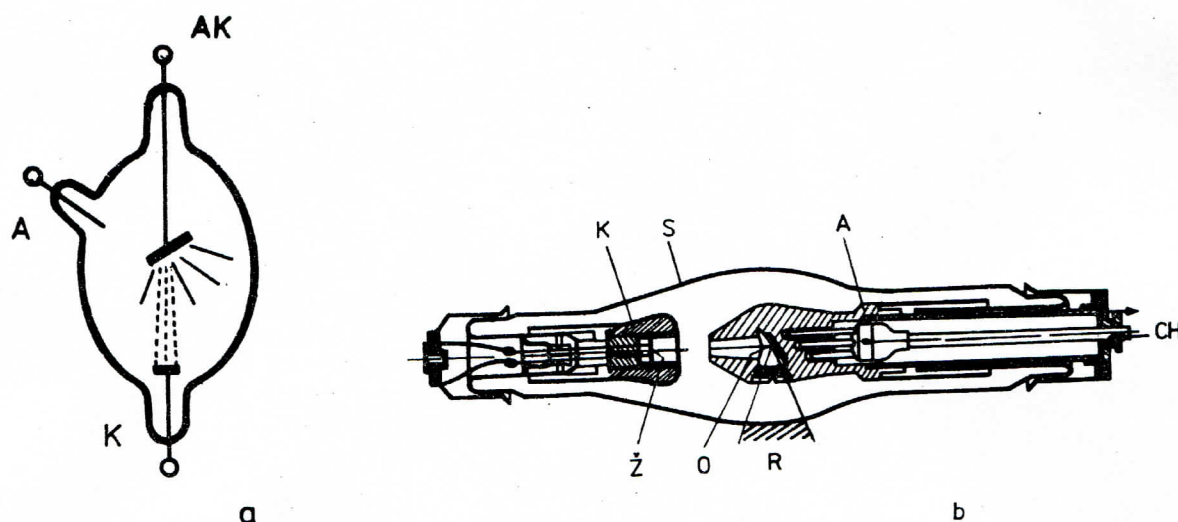
Pre čiaru H_{α} tak vychádza $\tau = 1,5 \cdot 10^{-8}$ s, a pre rezonančnú čiaru H_{β} , $\lambda = 253,7$ nm vychádza $\tau = 9,8 \cdot 10^{-8}$ s. Normálne hodnoty doby života vzbuđeného stavu sú v hraniciach 10^{-6} až 10^{-8} s. Sú však aj stavy vzbuđenja s veľmi malou

pravdepodobnosťou prechodu. V tých prípadoch je doba života vzbudeného stavu väčšia, a to v hraniciach 10^{-3} až 1 s. Tu hovoríme o metastabilných stavoch atómov.

Ak pre spektrálnu čiaru platí kombinančný princíp, znamená to, že čiara vzniká prechodom medzi dvomi termami energie. Ľubovoľná kombinácia medzi ktorýmkoľvek termami energie nie je možná. Možné prechody určujú výberové pravidlá odvodené z pozorovaných spektier.

2.4. STAVBA ATÓMU A CHARAKTERISTICKÉ RÖNTGENOVÉ SPEKTRÁ

V roku 1895 robil W. K. Röntgen pokusy s katódovými lúčmi a pri použití vyššieho urýchľovacieho napätia ako používal Crookes, objavil neviditeľné žiarenie s fluorescenčnými účinkami, ktoré nazval X žiarením [83]. Žiarenie ľahko prenikalo hmotou, pričom sa v rôznych látkach rôzne absorbovalo. Röntgen ním vzápätí po objave urobil fotografiu kostry živej ľudskej ruky. Žiarenie sa uplatnilo najmä v lekárskej diagnostike. Zviditeľnenie tieňových obrazov v röntgenovom žiarení sa docieli buď fotografovaním, lebo X lúče pôsobia na fotografickú platňu, alebo pomocou luminiscenčného tienidla opatreného vrstvou kyanidu platinatobarnatého. Ale veľký význam má toto žiarenie aj z hľadiska fyziky atómu. Umožnilo napríklad preskúmať základné vlastnosti systému energetických hladín atómov s viacerými elektrónmi. Dobré sa uplatnilo aj pri preskúmaní atómovej štruktúry pevných látok.



Obr. 2.22. a) Röntgenova lampička staršieho typu (*K* — katóda, *A* — anóda, *AK* — antikatóda).
b) Moderná röntgenka v Coolidgeovej úprave (*K* — katóda, *Ž* — žeraviaca špirála, *A* — anóda,
O — ohnisko anódy, *R* — sektor vyžarovania, *CH* — prívod chladiacej vody, *S* — sklená banka)