

**PRZYCZYNEK
DO KWANTOWEJ TEORJI WIDM**

ROZPRAWA HABILITACYJNA
DLA UZYSKANIA VENIAE LEGENDI
NA WYDZIALE ELEKTRYCZNYM
POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

przedłożona przez

Dr. Filoz. FELIKSA JOACHIMA WIŚNIEWSKIEGO

Z Ł A Z I N A

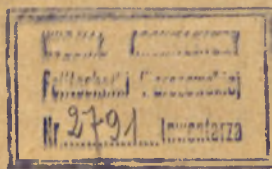
WARSZAWA

DRUKARNIA I LITOGRAFJA p. f. „JAN COTTY“, KAPUCYŃSKA 7.

1928

3.337.

B 337



WYDZIAŁ ARCHITECTURY
POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ
1897/18

FELIKS JOACHIM WIŚNIEWSKI.

Przyczynek do kwantowej teorii widm.

W S T Ę P.

Badania Rydberg'a, Ritz'a i Kayzer'a i innych nad materiałem liczbowym, odnoszącym się do widm linjowych różnych pierwiastków, wykazały, że można z całego kompleksu linii wydzielić linje o jednakowych własnościach czyli rozbić je na serje.

Wszystkie linje jednej serji zachowują się jednakowo w polu magnetycznym, mają identyczną strukturę, to znaczy, są albo linjami pojedynczymi albo podwójnymi (dublety), albo też potrójnymi (triplety).

Nietylko dało się wydzielić serje linii o jednakowych własnościach, ale jednocześnie udało się linje każdej serji ująć w pewne wzory matematyczne.

Jedna z pierwszych serji, jaką zdołano ująć w zupełnie ścisły wzór matematyczny, była serja linii w widmie wodoru.

Wzór matematyczny dla tej serji podał Balmer w roku 1885.

Jeżeli przez ν oznaczymy częstość drgania danej linii świetlnej, zaś przez m liczbę całkowitą dodatnią, to według Balmer'a częstość drgania linii świetlnych danej serji będzie dana wzorem:

$$\nu = N_0 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (m = 3, 4, 5, 6, 7 \dots)$$

gdzie każdej linii świetlnej danej serji odpowiada inna całkowita wartość liczebna m .

Stała N_0 , znana pod nazwą stałej Rydberg'a, ma następującą wartość liczebną:

$$N_0 = 3,29 \cdot 10^{15} \cdot C. G. S.$$

Wzorując się na tym kształcie matematycznego wyrażenia serji Balmer'a, próbowano znaleźć podobne wzory na częstość drgania linii w serjach widm innych pierwiastków.

530.14

BIBLIOTEKA
WYDZIAŁU ARCHITECTURY
Politechniki Warszawskiej

E. C. Pickering znalazł w widmie gwiazdy φ Puppis serję, która daje się wyrazić zupełnie podobnym wzorem do wzoru Balmer'a, a mianowicie dla częstości ν mamy:

$$\nu = N_0 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{(m + \frac{1}{2})^2} \right)$$

gdzie $m = 2, 3, 4, 5, 6 \dots$

a stała N_0 ma tę samą wartość liczebną co we wzorze Balmer'a.

Każdej linii odpowiada inna wartość liczebna m .

J. R. Rydberg podał ogólną postać na częstość ν dla linii tej samej serji, a mianowicie linje każdej serji można wyrazić wzorem:

$$\nu = N_0 \left(\frac{1}{(n + a)^2} - \frac{1}{(m + a')^2} \right)$$

gdzie dla każdej serji n, a, a' są to wielkości liczebne stałe, a m przybiera wartości całkowite dodatnie.

N_0 ma tę samą wartość liczebną co we wzorach Balmer'a i Pickering'a.

Dla każdej poszczególnej serji n jest to liczba całkowita wspólna wszystkim linjom danej serji, a poprawki a i a' są mniejsze od jedności i również wspólne linjom danej serji, zaś m jest to liczba całkowita różna dla każdej linii danej serji.

W widmach alkaloidów np. wyróżniono cztery serje: 1) serję główną, 2) I serję dodatkową, 3) II serję dodatkową i 4) serję Bergmana.

Częstości ich dadzą się wyrazić wzorem Rydberg'a.

Dla przykładu podamy poniżej wyrażenia na częstości linii serji głównej i II serji dodatkowej widm sodu:

$$\text{Serja główna } \nu = N_0 \left(\frac{1}{(1 + 0,6445)^2} - \frac{1}{(m + 0,1164)^2} \right)$$

$m = 2, 3, 4, 5 \dots$

$$\text{II serja dodatkowa } \nu = N_0 \left(\frac{1}{(2 + 0,1164)^2} - \frac{1}{(m + 0,6445)^2} \right)$$

$m = 3, 4, 5, 6 \dots$

Serja główna otrzymuje się ze wzoru Rydberg'a, kładąc $n = 1$, a serja dodatkowa — kładąc $n = 2$.

Jak z poprzednich przykładów widać i jak to stwierdzono we wszystkich znanych przypadkach, częstości ν linii widmowych dadzą się zawsze przedstawić jako różnice wyrazów o następującym kształcie:

$$(A) \quad N_0 \frac{1}{(m + \delta)^2}$$

gdzie N_0 jest to stała znana ze wzoru Balmer'a, m — liczba całkowita, a δ poprawka mniejsza od jedności a w przypadku wodoru równa zeru.

Wszystkie serie zatem otrzymać możemy przez kombinację pewnej liczby zasadniczych wyrażeń kształtu (A), które oznaczają będziemy przez (m, s) ; (m, p) ; (m, d) ; (m, b) :

$$\begin{aligned} (m, s) &= \frac{N_0}{(m + \delta_s)^2}; & (m, p) &= \frac{N_0}{(m + \delta_p)^2} \\ (m, d) &= \frac{N_0}{(m + \delta_d)^2}; & (m, b) &= \frac{N_0}{(m + \delta_b)^2} \end{aligned}$$

gdzie m są to liczby całkowite.

W przypadku sodu mamy np.:

$$\delta_s = 0,6445; \quad \delta_d = 0,1164$$

Zapomocą tych zasadniczych wyrażeń możemy wyrazić wszystkie znane serie widm, a mianowicie:

1 ^o Serja główna $\nu = (1, s) - (m, p)$	$m = 2, 3, 4$
2 ^o I Serja dodatkowa $\nu = (2, p) - (m, d)$	$m = 3, 4, 5$
3 ^o II Serja dodatkowa $\nu = (2, p) - (m, s)$	$m = 2, 3, 4$
4 ^o Serja Bergmana $\nu = (3, d) - (m, b)$	$m = 4, 5, 6$

Serie są więc kombinacjami wyrazów (A).

Teoretyczna możność objaśnienia mechanizmu emisji linii świetlnych sprowadza się zatem do wytłumaczenia znaczenia wyrazów (A).

Próby teoretycznego ujęcia tych faktów doświadczalnych zostały robione wielokrotnie, między innymi przez Ritz'a, jednak bez dodatniego rezultatu.

Dopiero w roku 1913 udało się N. Bohrowi dać zupełnie zadowalniającą interpretację serii Balmer'a opartą na podładach Rutherford'a na budowę atomów i przy zastosowaniu teorii kwantów.

Budowę atomu wodoru wyobraża sobie Bohr, idąc za Rutherfordem, jako układ złożony z dwu elementów, jednego dodatnio naładowanego (jądra) ładunkiem $(+e)$ i drugiego ujemnie naładowanego (elektronu) ładunkiem $(-e)$, krążących naokoło siebie zgodnie z prawami mechaniki klasycznej pod wpływem siły Coulomb'a, działającej pomiędzy tymi ładunkami.

Ze względu, że elektronowi przypisujemy niezmiernie małą masę w stosunku do masy jądra, możemy uważać, że jądro znajduje się w spoczynku, a więc że to elektron krąży naokoło jądra.

Z pomiędzy orbit możliwych rozważa N. Bohr orbity kołowe w których centrum znajduje się jądro elektronu, a z pomiędzy nich wyszczególnia

te, które mają tę własność, że promień wodzący elektronu zakreśla w jednostce czasu powierzchnię nie tylko stałą, jak to wiadomo z teorii dwu ciał, ale jednocześnie proporcjonalną do liczb całkowitych n czyli inaczej mówiąc liczb kwantowych.

Jeżeli przez r oznaczymy promień wodzący elektronu w jego ruchu naokoło jądra, przez m — masę elektronu, a przez ω szybkość kątową tego elektronu, to powierzchnia zakreślona przez promień wodzący r w jednostce czasu jest:

$$\frac{1}{2} r^2 \cdot \omega$$

Powierzchnia ta zgodnie z hipotezą Bohr'a powinna być równa

$$\frac{1}{2} r^2 \cdot \omega = \frac{h}{4\pi} \cdot n \frac{1}{m}$$

gdzie $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$ C.G.S. jest to stała Planck'a a n liczba całkowita $\frac{h}{4 \cdot m \pi}$ jest to współczynnik proporcjonalności.

Energja elektronu krążącego pod wpływem siły Coulomba po orbicie kolistej naokoło jądra daje się łatwo obliczyć i *otrzymuje się równą*:

$$-\frac{2\pi^2 \cdot m \cdot e^4}{h^2} \frac{1}{n^2}$$

jest zatem odwrotnie proporcjonalna do kwadratu liczb kwantowych.

Jeżeli podstawimy wartości liczebne

$$m = 0,8 \cdot 10^{-27} \text{ C.G.S.}, \quad e = 4,77 \cdot 10^{-10} \text{ C.G.S.}, \quad h = 6,55 \cdot 10^{-27} \text{ C.G.S.}$$

to otrzymamy dla współczynnika przy $\frac{1}{n^2}$ w wyrażeniu na energję następującą wartość liczebną

$$\frac{2\pi^2 \cdot m \cdot e^4}{h^2} = 3,29 \cdot 10^{15} \text{ C.G.S.}$$

a że stała N_0 we wzorze Balmer'a równa się tej samej wartości liczebnej

$$N_0 = 3,29 \cdot 10^{15}$$

więc wynika, że energja elektronu krążącego naokoło jądra wodorowego po orbicie kolistej odpowiadającej liczbie kwantów n jest:

$$- N_0 \cdot h \cdot \frac{1}{n^2}$$

Wnosimy stąd, że każdy z dwu wyrazów, z których różnicy zbudowany jest wzór Balmer'a, proporcjonalny jest przy odpowiedniej wartości liczby kwantowej n do energii elektronu krążącego naokoło jądra.

A więc częstość promieniowania wysyłanego proporcjonalna jest do różnicy energii elektronu krążącego po orbitach, różnym liczbom kwantowym odpowiadających (współczynnik proporcjonalności h).

Rezultat powyższy można uzasadnić przyjmując wraz z Bohrem następujące dwa założenia:

1^o Emisja energii ma wówczas miejsce, gdy elektron w sposób bliżej nieznany przeskakuje z orbity dalej położonej od jądra (o liczbie kwantowej n_2) na orbitę bliżej położoną od jądra (o liczbie kwantowej $n_1 < n_2$), przyczem energia emitowana równa się różnicy energii elektronu w stanie początkowym (n_2) i końcowym (n_1) czyli:

$$\text{energia emitowana} = N_0 \cdot h \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) (n_2 > n_1)$$

2^o Iloczyn z częstości ν emitowanej energii przez stałą Planck'a h równa się emitowanej energii:

$$(B) \quad \nu \cdot h = \text{energia emitowana.}$$

W samej rzeczy podstawiając do wzoru (B) wyrażenie na energię utraconą przez atom, otrzymamy:

$$\nu = N_0 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

będący uogólnieniem wzoru Balmer'a.

Otrzymujemy z niego wzór Balmer'a zakładając, że elektron skacze na orbitę odpowiadającą liczbie kwantowanej $n_1 = 2$ z orbit dalej od jądra leżących ($n_2 > 2$).

W samej rzeczy mamy wówczas:

$$\nu = N_0 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$n_2 = 3, 4, 5, 6.$$

Rozważane tu orbity koliste zgodnie z Bohrem są tylko poszczególnym przypadkiem orbit eliptycznych, na które rozważania powyższe zostały uogólnione przez A. Sommerfelda. Uogólnienie to wprowadza nową liczbę kwantową n' , która może przybierać wszystkie wartości liczebne począwszy od zera:

$$n' = 0, 1, 2, 3.$$

Uogólniony wzór Balmer'a przyjmuje uastępującą postać dla orbit eliptycznych:

$$\nu = N_0 \left(\frac{1}{(n_1 + n_1')^2} - \frac{1}{(n_2 + n_2')^2} \right)$$

$(n_1 + n_1')$ i $(n_2 + n_2')$ są to tak zwane liczby kwantowe główne a n_1 i n_2 są to tak zwane liczby kwantowe poboczne.

Teorja serji Balmer'a otwiera zatem drogę do badań nad serjami bardziej skomplikowanymi pierwiastków.

Różnica w teorji widm wodoru i innych o bardziej skomplikowanej budowie pierwiastków polega na tem, że w atomie wodoru elektron krąży naokoło jądra bardzo prostego, które można uważać jako punkt matematyczny, rozmiary bowiem jądra i elektronu są znikome w porównaniu z ich odległością, zaś w teorji widm wysyłanych przez elektrony zewnętrzne pierwiastków o budowie atomowej bardziej skomplikowanej, rozmiary tak zwanej reszty atomu po oddzieleniu elektronu zewnętrznego nie są znikom małe względem odległości jądra od elektronu zewnętrznego emitującego światło, tak że w teorji ruchu tego elektronu naokoło reszty atomowej rozmiary tej ostatniej trzeba uwzględnić.

W ogólnych wzorach Rydberg'a rozmiary tej reszty atomowej uzewnętrzniają się w tak zwanych poprawkach do liczb kwantowych. Poprawki te oznaczone były przez $\delta_s, \delta_p, \delta_d, \delta_b$ i t. d.

Teorja zatem widm pierwiastków o budowie bardziej skomplikowanej redukuje się do teorji tych poprawek.

Ponieważ jednak nie znamy budowy atomów w szczegółach, *więc* teorja tych poprawek musi koniecznie prowadzić do rozważań na temat budowy atomów.

W następstwie zajmiemy się zatem poznaniem własności poprawek δ z materiału liczebowego dotyczącego widm, a następnie rozważaniami teoretycznymi, których konfrontacja z materiałem liczebnym doprowadzi nas do pewnych poglądów na budowę atomów.

Literatura.

- A. Sommerfeld: Atombau und Spektrallinien.
- N. Bohr: Abhandlungen über Atombau aus den Jahren 1913–1916.
- N. Bohr: Drei Aufsätze über Spektren und Atombau 1922.
- Heinrich Koenen: Das Leuchten der Gase und Dämpfe.
- W. Kossel: Les forces de Valence et les Spectres de Röntgen, tłum. francuskie.

Wnioski z materiału empirycznego.

Z materiału liczebnego dotyczącego ¹⁾ widm linjowych niektórych pierwiastków można wywnioskować że, poprawki $\delta_p, \delta_d, \delta_b, \delta_f$ i t. d.,

¹⁾ F. J. Wiśniewski. Zeitschr. 25, Jahr 1924 — S. 477 — 480.

czynią zadość następującej zależności, a mianowicie że wartości absolutne poprawek δ mają się do siebie, jak trzecie potęgi odwrotności liczb całkowitych:

$$|\delta| : |\delta_1| = \left(\frac{1}{n}\right)^3 : \left(\frac{1}{n_1}\right)^3.$$

Że zależność ta w przybliżeniu jest spełniona, wykaże nam badanie widm kilku pierwiastków, a mianowicie podwójnie zjonizowanego Aluminium (Al. III), sodu (Na), Helu (He), Litu (Li).¹⁾

Dla podwójnie zjonizowanego Aluminium z danych liczebnych podanych przez Paschen'a¹⁾ otrzymuje się następujące wartości liczebne przeciętne dla poprawek $\delta_f : \delta_{f_1} : \delta_{f_2}$

$$\delta_f = -0,0065; \delta_{f_1} = -0,0028; \delta_{f_2} = -0,0015.$$

Z tych danych widać, że w przybliżeniu:

$$|\delta_f| : |\delta_{f_1}| : |\delta_{f_2}| = \left(\frac{1}{3}\right)^3 : \left(\frac{1}{4}\right)^3 : \left(\frac{1}{5}\right)^3$$

A więc możemy w przybliżeniu dla poprawek δ napisać:

$$\delta_n = \frac{0,1807}{n^3}$$

gdzie poziomowi f odpowiada liczba całkowita $n = 3$, poziomowi f_1 liczba całkowita $n = 4$, a poziomowi f_2 liczba całkowita $n = 5$, tak że:

$$\delta_f = \delta_3; \delta_{f_1} = \delta_4; \delta_{f_2} = \delta_5$$

Dla sodu (Na) znane są poprawki poziomów p , d , a mianowicie:

$$\delta_p = 0,119; \delta_d = -0,013$$

skąd wynika, że w przybliżeniu:

$$|\delta_p| : |\delta_d| = \left(\frac{1}{1}\right)^3 : \left(\frac{1}{2}\right)^3$$

a więc że

$$\delta_2 = \frac{0,119}{n^3}$$

¹⁾ Paschen, Ann d. Phys 71, 142. 1923.

gdzie poziomowi p odpowiada liczba całkowita $n=1$, a poziomowi d liczba całkowita $n=2$, zatem:

$$\delta_p = \delta_1; \quad \delta_d = \delta_2$$

Z wartości liczebnych poprawek $\delta_p \delta_d \delta_f$ dla parhelium i ortohelium ¹⁾

$$\begin{aligned} \delta_{p, \text{orto}} &= -0,070; & \delta_{d, \text{orto}} &= -0,0042; & \delta_{f, \text{orto}} &= -0,00105 \\ \delta_{p, \text{par}} &= +0,009; & \delta_{d, \text{par}} &= -0,0036; & \delta_{f, \text{par}} &= -0,00086 \end{aligned}$$

wnosimy że w przybliżeniu ich wartości absolutne mają się do siebie jak poniżej:

$$|\delta_{p, \text{ort}}| : |\delta_{p, \text{par}}| : |\delta_{d, \text{ort}}| : |\delta_{d, \text{par}}| : |\delta_{f, \text{ort}}| : |\delta_{f, \text{par}}| =$$

$$2 \left(\frac{1}{1}\right)^3 : 2 \left(\frac{1}{2}\right)^3 : \left(\frac{1}{2}\right)^3 : \left(\frac{1}{2}\right)^3 : \left(\frac{1}{3}\right)^3 : \left(\frac{1}{3}\right)^3$$

Stąd widać, że tak jak i poprzednio poziomowi f odpowiada liczba całkowita 3, poziomowi d liczba całkowita 2, a poziomowi p , ortohelium liczba całkowita 1, zaś poziomowi p parhelium liczba całkowita 2.

Poprawki δ możemy zatem ogólnie wyrazić następującym przybliżonym wzorem:

$$(a) \quad \delta_n = \frac{\Delta}{n^3}$$

gdzie Δ — to stała zmieniająca się wraz z pierwiastkiem, a n liczba całkowita, przyczem jeżeli opierać się będziemy na interpretacji widm podanej przez Bohr'a, to poziomowi energii p odpowiada liczba całkowita $n=1$, poziomowi d liczba całkowita n równa 2 lub 3, a poziomowi f liczba całkowita $n=3$. Najniższemu z poziomów p, d, f odpowiada najniższa liczba całkowita $n=1$.

Dla jeszcze niższego od poziomu energii p poziomu energii s brak nam zatem liczby całkowitej n , ażeby odpowiednie poprawki otrzymać ze wzoru (a). Zatem ze względu, że $n=1$ jest najniższą liczbą całkowitą, pozostaje nam tylko założenie dla poziomów s liczby całkowitej n równej jedności. A więc poprawki δ_s powinny być równe poprawkom δ_p .

$$\delta_s = \delta_p = \frac{\Delta}{1^3}$$

Jeżeli powyższy wniosek jest słuszny, to dla poziomów s energii E_s zgodnie z interpretacją Bohr'a powinniśmy mieć:

¹⁾ Roth — Scheel: Konstanten d, Atomphysik.

$$(\beta) \quad E_{s \ n'} = - \frac{N \cdot h}{[n' + \beta + \delta_p]^2}$$

gdzie n — jest to liczba całkowita, a β pewna stała ułamkowa.

W samej rzeczy można na drodze rachunkowej wykazać, że poziomy s energii dla elementów układu perjodycznego, znajdujących się w pierwszej, drugiej i trzeciej pionowej grupie tego układu, rzeczywiście dadzą się przedstawić wzorem (β), przy czym n przyjmuje wszystkie wartości całkowite od jednościi wzwyż, a stała β ma tę samą wartość liczebną dla wszystkich elementów tej samej grupy pionowej¹⁾.

Pomiędzy poziomem p energii E_p , a poprawką δ_p mamy następujący związek:

$$E_{p \ n'} = - \frac{N_0 \cdot h}{[n' + \delta_p]^2}$$

gdzie n' przyjmuje wszystkie wartości całkowite liczebne od dwu wzwyż, tak że mamy:

$$n' = 2, 3, 4.$$

N_0 jest to stała Rydberg'a, a h stała Planck'a.

Ze względu że poziomy energii $E_{s \ n'}$ $E_{p \ n'}$ są znane pośrednio ze struktury widm linjowych, oraz z obserwowanych bezpośrednio wartości liczebnych potencjałów wzbudzających V_A i potencjałów jonizacyjnych V_i , można obliczyć poprawkę δ_p poziomów p energii $E_{p \ n'}$, a więc i stwierdzić, że β jest wielkością stałą i posiadającą tę samą wartość liczebną dla elementów każdej z trzech wymienionych grup pionowych układu perjodycznego pierwiastków.

Wiadomo, że potencjał jonizacyjny V_i mierzy tę ilość energii, którą trzeba dostarczyć atomowi niewzbudzonemu, żeby oderwać od niego jeden elektron i przenieść go nieskończenie daleko od atomu, a więc jeżeli najniższemu poziomowi s , o energii $E_{s \ n'}$, oderwanego elektronu odpowiadać będzie liczba całkowita $n' = 1$, to potencjał jonizacyjny V_i będzie się równał:

$$V_i = - E_s,$$

czyli:

$$V_i = \frac{N \cdot h}{[1 + \beta + \delta_p]^2} \quad (n' = 1)$$

skąd dla $(1 + \beta + \delta_p)$:

$$1 + \beta + \delta_p = \sqrt{\frac{N \cdot h}{V_i}}$$

¹⁾ Wiśniewski: Physikalische. Zeitschr. 26 Jahr. 925 S. 255—256.

Jeżeli mamy δ_p , to możemy ze wzoru poprzedniego obrachować β .

Potencjały wzbudzające V_A mierzą tę ilość energii, jaką trzeba dostarczyć elektronowi zewnętrznemu znajdującemu się na najniższym swym poziomie energetycznym ($E_{s,1}$), ażeby go przenieść do wyższych poziomów energetycznych, umożliwiając w ten sposób emisję energii w postaci światła przez powrót do poziomów niższych.

Jeżeli elektron ma wysłać serję główną, to potencjał wzbudzający $V_{Apn'}$ dostarcza takiej energii, jaka potrzebna jest do przeniesienia elektronu z poziomu s , $n' = 1$ do poziomu p , n' .

A że energia potrzebna do przeniesienia elektronu z poziomu p , n' do poziomu energetycznego, który odpowiada nieskończenie wielkiej odległości elektronu od atomu równa się:

$$- E_{pn'}$$

więc pomiędzy potencjałem jonizacyjnym V_i , potencjałem wzbudzającym $V_{Apn'}$ i energią $E_{pn'}$ mamy następujący związek:

$$V_i - V_{Apn'} = - E_{pn'}$$

skąd ze względu na wyrażenie $E_{p,n}$ mamy:

$$V_i - V_{Apn'} = \frac{N_0 \cdot h}{[n' + \delta_p]^2}$$

a zatem dla $[n' + \delta_p]$ znajdujemy:

$$n + \delta_p = \sqrt{\frac{N_0 \cdot h}{V_i - V_{Apn'}}}$$

Ponieważ najniższy poziom p odpowiada liczbie $n' = 2$, przyczem potencjał wzbudzający V_{Ap2} jest najlepiej znany, więc dla obliczenia δ_p będziemy się posługiwać wzorem:

$$2 + \delta_p = \sqrt{\frac{N_0 \cdot h}{V_i - V_{Ap2}}}$$

W przypadkach gdy potencjały V_i i V_{Apn} są nieznane, będziemy się posługiwali wartością liczebną poziomu energii $E_{p,2}$ przyczem, dla δ_p będziemy mieli wzór:

$$2 + \delta_p = \sqrt{\frac{N \cdot h}{-E_{p,2}}}$$

W poniższych tablicach zebrany jest materiał liczebny służący do wykazania słuszności naszego wniosku co do stałości liczby β i wyrażenia analitycznego poziomu E_s .

Grupa pierwsza.¹⁾

Element	V_i (Volt) ¹⁾	$V_{Ap,2}$ (Volt) ²⁾	$1 + \beta + \delta_p$	δ_p	$1 + \beta$	β
<i>Na</i>	5,13	2,12	1,624	0,119	1,5	0,50
<i>K</i>	4,13	1,55	1,814	0,29	1,52	0,52
<i>Rb</i>	4,16	1,66	1,800	0,32	1,48	0,48
<i>Ce</i>	3,96	1,78	1,848	0,33	1,51	0,51

Grupa druga.

1° Widmo łukowe

(a)

Element	V_i (Volt)	$V_{Ap,2}$ (Volt)	$1 + \beta + \delta_p$	δ_p	$1 + \beta$	β
<i>Mg</i>	8,00	2,65	1,319	-0,372	1,691	0,691
<i>Ca</i>	6,01	1,90	1,50	-0,184	1,684	0,684
<i>Sr</i>	5,67	1,79	1,54	-0,132	1,674	0,674
<i>Ba</i>	5,19	1,59	1,613	-0,07	1,683	0,683

(b)

<i>Zn</i>	9,5	4,1	1,203	-0,407	1,61	0,61
<i>Cd</i>	9,0	3,9	1,228	-0,384	1,612	0,612
<i>Hg</i>	10,4	4,9	1,142	-0,460	1,602	0,602

2° widmo iskrowe

Element	E_{s1} 1/h	E_{p1} 1/h	$1 + \beta + \delta_p$	δ_p	$1 + \beta$	β
<i>Mg</i>	121265,2	85595,6	1,902	0,269	1,633	0,633
<i>Ca</i>	95719,2	70528,7	2,140	0,496	1,644	0,644
<i>Sr</i>	88854,7	65139,0	2,220	0,594	1,624	0,626
<i>Ba</i>	80655,5	60394,6	2,332	0,696	1,636	0,636

¹⁾ F. J. v. Wiśniewski. Physik. Zeit. 26 Jahr. 1925, 255. — 256.

²⁾ Roth — Scheel: Konstanten d. Atomphysik.

Grupa trzecia.

Element	$E_{s1} 1/h$	$E_{p1} 1/h$	$2 + \beta + \delta_p$	δ_p	$1 + \beta$	β
Al	22932,6	48279,5	2,187	-0,493	2,68	1,68
Ga	23591,0	48378,5	2,156	-0,495	2,65	1,65
In	22294,4	46667,4	2,218	-0,467	2,68	1,68
Th	22785,9	49262,6	2,196	-0,568	2,70	1,70

Jak łatwo zauważyć, wartości β dla każdej grupy są prawie te same dla każdego z elementów wchodzących w skład danej grupy, tak że nasze przypuszczenie można uważać jako spełnione z pewnym przybliżeniem.

Jako przeciętną wartość liczebną stałej β możemy przyjąć:

dla grupy pierwszej:	$\beta = 0,50$
" " drugiej: 1°	a) $\beta = 0,682$
" " " 2°	b) $\beta = 0,634$
" " trzeciej:	$\beta = 1,676$

Jeżeli oznaczamy $\beta + \delta_p$ przez δ_s to możemy dla energii $E_{sn'}$ poziomu s przyjąć następujące wyrażenie:

$$E_{sn'} = - \frac{N_0 \cdot h}{[n' + \delta_s]^2}$$

gdzie n' jest to liczba całkowita:

$$n' = 1, 2, 3, 4 \dots$$

a δ_s jest to poprawka ze względu na poziom s^2).

Otrzymany przybliżony rezultat możemy wyrazić inaczej jak następuje:

Dla wszystkich elementów wchodzących w skład danej grupy układu perjodycznego różnica pomiędzy poprawką δ_s a poprawką δ_p jest wielkością stałą

$$\delta_s - \delta_p = \text{const.}$$

Naturalnie dotyczy to tylko pierwszej, drugiej i trzeciej grupy pionowej.

Dublety. ¹⁾

Poniżej wykazę, że różnice częstości $\Delta \nu_p$ dwu poziomów p energii, odpowiadających dwu liniom dubletów można ująć w następujący wzór empiryczny:

¹⁾ F. J. Wiśniewski C. R. 23 p. 1316, 1924; Physik. Zeitschr. 1923. J. str. 294-245.

²⁾ Dla widm iskrowych N_0 winno być zastąpione przez $4N_0$.

$$(7) \quad \Delta v_p = \frac{\alpha_z}{n^3} \left[1 - \frac{0,5}{n'} \right]$$

gdzie α_z jest to stała charakterystyczna dla każdego elementu, a n' liczba całkowita w przypadku poziomów p równa wszystkim liczbom całkowitym od dwóch wzwyż:

$$n' = 2, 3, 4 \dots$$

Ten sam wzór zdaje również zupełnie sprawę z różnicy Δv_{13} poziomów p odpowiadających krańcowym linjom trypletu Al II (Aluminium raz zjonizowanego).

W poniższej tablicy są zebrane wartości liczebne dubletów Δv_p bezpośrednio obserwowane i wartości liczebne tych dubletów obrachowane ze wzoru (7).

Jak z powyższej tablicy widać, zgodność pomiędzy liczbami zaobserwowanymi, a obliczonymi ze wzoru (7) jest zupełnie zadawalniająca.

W przypadku *Na*, *K*, *Rb*, *Ce* można stałą α_z wyrazić jako funkcję liczb porządkowych Z danych elementów i stałej charakterystycznej niezależnej od natury elementu.

W samej rzeczy można napisać:

$$\alpha_z = \lambda (Z - 1) (Z - 2)$$

gdzie λ jest to stała niezależna od natury elementu.

Stażość λ stwierdza poniższa tablica:

Element	$\lambda = \frac{\alpha_z}{(Z - 1) (Z - 2)}$
<i>Na</i> (11)	2,028
<i>K</i> (19)	2,027
<i>Rb</i> (37)	2,008
<i>Ce</i> (55)	2,065

skąd dla przeciętnej wartości λ otrzymujemy:

$$\lambda = 2,037$$

$\Delta \nu_p^1$

element	2		3		4		5		6		d_2
	obl	obs	obl	obs	obl	obs	obl	obs	obl	obs	
Na (11)	17,1	17,18	5,63	5,49	2,49	2,49	1,31	1,5	—	—	182,6
K (19)	58,17	57,9	19,17	20,3	8,47	8,4	4,47	4,83	2,63	2,4	620,48
Rb (37)	237,2	237,7	78,3	77,5	34,5	35,0	18,25	19,3	10,7	10,5	2630,72
Ce (55)	554,1	554,1	182,5	181,1	80,8	80,2	42,5	42,5	—	—	5910,0
Mg ₁ (12)	91,55	91,5	30,1	30,5	13,3	14,1	7,03	7,03	—	—	976,6
Al ₁₁ (13)	121,9	127,9	42,11	43,4	18,66	19,7	9,82	9,82	—	—	1364,5

) Roth — Scheel: Konstanten. d. Atomphysik.

a dla α_z następujące ogólne wyrażenie:

$$\alpha_z = 2,037 \cdot (Z - 1) \cdot (Z - 2).$$

Powyższy wzór możemy jeszcze sprawdzić w przypadku litu ($Z = 3$) gdyż wówczas:

$$\alpha_3 = 4,06.$$

Po wprowadzeniu tej wartości α_3 do wzoru (γ) otrzymujemy, kładąc $n' = 2$, następująca wartość liczebna dla $\Delta \nu_p$:

$$\Delta \nu_p = 0,378$$

gdy tymczasem doświadczenie daje:

$$\Delta \nu_p = 0,34$$

a więc wartość przybliżoną.

Próba teoretycznego objaśnienia.¹⁾

W celu teoretycznego objaśnienia otrzymanych na drodze empirycznej wzorów trzeba sobie wytworzyć pewne koncepcje dotyczące struktury atomów.

Zgodnie z poglądami Bohr'a założymy, że atomy zbudowane są z pierścieni elektronów, krążących naokoło jąder dodatnich o ładunkach równych Ze , gdzie Z jest to numer porządkowy pierwiastka w układzie perjodycznym, a e ładunek elementarny.

Liczba elektronów krążących po pierścieniach jest równą numerowi porządkowemu pierwiastka w stanie obojętnym, zaś w stanie zjonizowanym jest od niego mniejsza.

Orbity elektronów będą z założenia kołami koncentrycznymi, w których środku znajdują się jądro atomu. Koła te mogą być względem siebie dowolnie zorientowane.

Całe zagadnienie redukuje się do obliczenia poziomów energii zewnętrznego elektronu wyrzuconego ze swego stanowiska, w którym jeśli atom przebywa, nie może emitować energii. Stanowisko to odpowiada minimum energii tego elektronu względem pozostałej reszty atomu składającej się z jądra i $(Z - 1)$ elektronów.

Zakładamy naturalnie, że wszystkie inne elektrony prócz zewnętrznego zajmują stanowiska odpowiadające minimum energii.

¹⁾ F. J. Wiśniewski. Physik. Zeit. 25. Jahr. 1934. Seite: 135—137.

”	”	”	330—333.
”	”	”	477—480.
”	”	”	480—482.

Oznaczmy przez ρ odległość elektronu zewnętrznego od jądra, a przez ρ_k promień pierścienia elektronów będącego, od jądra począwszy, pierścieniem k .

Jeżeli przez r_k oznaczymy odległość zewnętrznego elektronu od dowolnego elektronu na pierścieniu k , a przez ω_k kąt, jaki tworzy promień ρ i promień wodzący ρ_k elektronu znajdującego się na pierścieniu k , to jak wiadomo mamy:

$$r_k^2 = \rho^2 + \rho_k^2 - 2 \rho \rho_k \cos \omega_k$$

skąd:

$$\frac{1}{r_k} = \frac{1}{\rho} \left[1 + 2 \frac{\rho_k}{\rho} \cos \omega_k + \frac{\rho_k^2}{\rho^2} \right]^{-\frac{1}{2}}.$$

Rozwijając na szereg $\frac{1}{r_k}$ i zatrzymując się na wyrazie rzędu $\frac{\rho_k^4}{\rho^5}$ otrzymujemy dla $1/r_k$ wyrażenie:

$$\frac{1}{r_k} = \frac{1}{\rho} + \frac{\rho_k \cos \omega_k}{\rho^2} + \frac{1}{2} \frac{\rho_k^2}{\rho^3} (3 \cos^2 \omega_k - 1).$$

Jeżeli na pierścieniu k znajduje się p_k elektronów, to energia potencjalna elektronu zewnętrznego względem elektronów pierścienia k będzie:

$$\sum \frac{e^2}{r_k} = \frac{p_k e^2}{\rho} + \frac{e^2 \rho_k}{\rho^2} \sum \cos \omega_k + \frac{e^2 \rho_k^2}{2 \rho^3} \sum (3 \cos^2 \omega_k - 1)$$

gdzie znak sumy odnosi się do liczby elektronów znajdujących się na pierścieniu k .

Jeżeli na pierścieniu k liczba elektronów jest symetrycznie rozmieszczona, to:

$$\sum \cos \omega_k = 0.$$

Ze względu że energia potencjalna zewnętrznego elektronu względem jądra jest:

$$\frac{Z \cdot e^2}{\rho}$$

dla energii potencjalnej U_0 zewnętrznego elektronu względem jądra i pozostałych $(Z-1)$ elektronów rozmieszczonych na n wirujących pierścieniach naokoło jądra otrzymujemy:

$$U_0 = -\frac{(Z - \sum p_k) e^2}{\rho} + \frac{e^2}{\rho^2} \sum_1^n \rho_k \Sigma \cos \omega_k + \frac{1}{2} \frac{e^2}{\rho^3} \sum_1^n \rho_k^2 \Sigma (3 \cos^2 \omega_k - 1)$$

Jeżeli elektrony rozmieszczone są po pierścieniach symetrycznie to, jak łatwo sprawdzić:

$$\Sigma \cos \omega_k = 0$$

Wyjątek ma miejsce, gdy jeden z pierścieni utworzony jest przez jeden elektron, gdyż wówczas suma $\Sigma \cos \omega_k$ redukuje się do jednego wyrazu $\cos \omega_k$.

Zatem suma $\sum_1^n \rho_k \Sigma \cos \omega_k$ redukuje się do sumy $\sum_k \rho_k \cos \omega_k$ względem tych pierścieni, które zbudowane są z jednego elektronu.

Podstawiając w dalszym ciągu zamiast $\cos \omega_k$ i $\cos^2 \omega_k$ ich przeciętne, otrzymamy ze względu na to, że:

$$\sum_1^n \rho_k \cos^2 \omega_k = p_k \rho_k \cos^2 \omega_k$$

następujące wyrażenia dla przeciętnej wartości energii potencjalnej U_0 elektronu zewnętrznego względem reszty atomu:

$$U_0 = -\frac{(Z - \sum p_k)^2 e^2}{\rho} + \frac{e^2}{\rho^2} \sum_{k'} \rho_k \overline{\cos \omega_k} + \frac{1}{2} \frac{e^2}{\rho^3} \sum_1^n \rho_k \rho_k^2 \overline{(3 \cos^2 \omega_k - 1)}$$

gdzie suma $\sum_{k'}$ odnosi się do pierścieni zbudowanych z jednego elektronu.

Oznaczając przez ρ i φ współrzędne biegunowe zewnętrznego elektronu, mieć będziemy dla wyrażenia energii kinetycznej T_0 tego elektronu:

$$T_0 = \frac{m}{2} (\rho'^2 + \rho^2 \varphi'^2)$$

gdzie m jest masą elektronu.

Wprowadzając impulsy:

$$P_\rho = \frac{dT_0}{d\rho'} = m\rho'; \quad P_\varphi = \frac{dT_0}{d\varphi'} = m\rho^2 \varphi'$$

otrzymamy dla T_0 następujące wyrażenie:

$$T_0 = \frac{1}{2m} P_\rho^2 + \frac{1}{2m} \frac{P_\varphi^2}{\rho^2}$$

Ze wzoru $H_0 = T_0 + U_0$ otrzymujemy dla funkcji Hamilton'a H_0 :

$$H_0 = \frac{P_\varphi^2}{2m} + \frac{1}{2m} \frac{P_\varphi^2 + e^2 \sum_{k'} \overline{\rho_k} \cos \omega_k \cdot 2m}{\rho^2} - \frac{(Z - \frac{n}{l} p_k) e^2}{\rho} + \frac{1}{2} \frac{e^2}{\rho^2} \sum_{l'} \overline{\rho_k} p_k (3 \overline{\cos^2 \omega_k} - 1)$$

przez podział zmiennych otrzymujemy następujące wyrażenia dla impulsów P_ρ i P_φ :

$$P_\varphi = \sqrt{\alpha^2 - 2me^2 \cdot \sum_{k'} \overline{\rho_k} \cos \omega_k}$$

$$P_\rho = \sqrt{2mH_0 + \frac{2me^2(Z - \sum p_k)}{\rho} - \frac{\alpha^2}{\rho^2} - m \frac{e^2}{\rho^2} \sum_{l'} \overline{\rho_k} p_k (3 \overline{\cos^2 \omega_k} - 1)}.$$

Stałe H_0 i α obliczymy z warunków kwantowych:

$$(a) \oint P_\varphi d\varphi = n \cdot h; \quad (b) \oint P_\rho d\rho = n' h$$

gdzie $n' + n$ jest liczba kwantowa główna, a n liczba kwantowa dodatkowa.

Z pierwszego warunku kwantowego (a) otrzymujemy:

$$n \cdot h = \oint d\varphi \sqrt{\alpha^2 - 2me^2 \sum_{k'} \overline{\rho_k} \cos \omega_k}$$

skąd:

$$n \cdot h = 2\pi \sqrt{\alpha^2 - 2me^2 \sum_{k'} \overline{\rho_k} \cos \omega_k}$$

rozwiązując względem α otrzymamy:

$$\alpha^2 = \frac{n^2 \cdot h^2}{4\pi^2} + 2me^2 \sum_{k'} \overline{\rho_k} \cos \omega_k$$

skąd:

$$\alpha = \frac{n \cdot h}{2\pi} \sqrt{1 + \frac{8\pi^2 \cdot me^2 \sum_{k'} \overline{\rho_k} \cos \omega_k}{n^2 h^2}}$$

Jeżeli założymy że drugi z rzędu wyraz stojący pod znakiem pierwiastka jest mały względem 1, to przez rozwinięcie na szereg otrzymujemy:

$$\alpha = \frac{n \cdot h}{2\pi} + \frac{2\pi m e^2 \sum_k \overline{\rho_k \cos \omega_k}}{n \cdot h} + \frac{4\pi^3 \cdot m^2 e^4 (\sum_k \overline{\rho_k \cos \omega_k})^2}{n^3 \cdot h^3}$$

Dla obliczenia całki $\int P_\varphi d\rho$ warunku kwantowego (b) zastosujemy podaną przez A. Sommerfeld'a wartość ¹⁾

$$(c) I = 2\pi i \left\{ \sqrt{C - \frac{B}{\sqrt{A}}} - \frac{BD_1}{2C\sqrt{C}} \right\}$$

dla całki

$$I = \oint d\rho \sqrt{A + \frac{2B}{\rho} + \frac{C}{\rho^2} + \frac{D_1}{\rho^3}}$$

Rozwiązując równanie (c) względem A otrzymamy:

$$A = - \frac{4\pi^2 \cdot B^2}{\left[I + 2\pi i \sqrt{C} - \pi i \frac{D_1 B}{C\sqrt{C}} \right]}$$

Kładąc w powyższą równość:

$$A = 2mH_0; \quad B = m e^2 (Z - \Sigma p_k); \quad C = -\alpha^2; \quad \sqrt{C} = -i\alpha$$

$$I = n' \cdot h; \quad D_1 = -m e^2 \sum_k \overline{\rho_k \rho_k} (3 \cos^2 \omega - 1)$$

otrzymane z porównania impulsu P_φ z wyrażeniem

$$\sqrt{A + \frac{2B}{\rho} + \frac{C}{\rho^2} + \frac{D_1}{\rho^3}}$$

otrzymujemy:

$$H_0 = - \frac{2\pi^2 \cdot m \cdot e^4 (Z - \Sigma p_k)^2}{\left[n' h + 2\pi \alpha + \pi \frac{m^2 e^4 (Z - \Sigma p_k) \cdot \Sigma \overline{\rho_k \rho_k} (3 \cos^2 \omega_k - 1)}{\alpha^3} \right]^2}$$

¹⁾ A. Sommerfeld. Atombau. und Spektrallinien, 3 wydanie s. 721.

Wprowadzając teraz stałą Rydberg'a N_0 :

$$N_0 = \frac{2\pi^2 \cdot m \cdot e^4}{h^3}$$

oraz

$$2\pi\alpha = n \cdot h + 4\pi^2 \cdot m \cdot e^2 \cdot \frac{\sum_k \overline{\rho_k \cos \omega_k}}{n \cdot h} - 8\pi^4 \cdot m^2 \cdot e^4 \cdot \frac{(\sum_k \overline{\rho_k \cos \omega_k})^2}{n^3 \cdot h^3}$$

kładąc

$$\rho_k = \alpha_k \cdot \frac{h^2}{4\pi^2 \cdot m \cdot e^2}$$

otrzymujemy dla H_0 następujące wyrażenie:

$$H_0 = - \frac{1}{\left[n' + n + \frac{\sum_k \alpha_k \overline{\cos \omega_k}}{n} + \frac{1}{2} \cdot \frac{(Z - \sum_k \rho_k) \sum_l \rho_l \alpha_l^2 (3 \overline{\cos^2 \omega_k} - 1) - (\sum_k \alpha_k \overline{\cos \omega_k})^2}{n^3} \right]^2}$$

skąd dla poprawki δ_n :

$$\delta_n = \frac{\sum_k \alpha_k \overline{\cos \omega_k}}{n} + \frac{1}{2} \cdot \frac{(Z - \sum_k \rho_k) \sum_l \rho_l \alpha_l^2 (3 \overline{\cos^2 \omega_k} - 1) - (\sum_{k'} \alpha_{k'} \overline{\cos \omega_{k'}})^2}{n^3}$$

Pozostaje zatem do obliczenia α_k .

Jeżeli przyjmiemy, że pierścienie elektronów są w dowolny sposób ze sobą skrzyżowane, to mamy zgodnie z rachunkiem A. Sommerfeld'a dla energii potencjalnej U_k jednego z elektronów pierścienia k względem wszystkich innych elektronów z tego pierścienia oraz elektronów innych pierścieni i jądra następujące wyrażenie ¹⁾:

$$U_k = - \frac{e^2 Z_k}{\rho_k} + \frac{e^2}{2} \sum_{i < k} \rho_i C_{ik} \frac{\rho_i^2}{\rho_k^3} + \frac{e^2}{2} \sum_{i > k} \rho_i C_{ik} \frac{\rho_k^2}{\rho_i^3}$$

¹⁾ A. Sommerfeld. Physik. Zeitsch. 19. Jahr, 1918 — s. 298.

gdzie położono:

$$Z_k = Z - \sum_1^{k-1} \rho_i - S_k$$

$$S_k = \frac{1}{4} \sum_1^{p_k} \frac{1}{\sin \frac{\pi l}{k}} \quad C_{ik} = \frac{3 \cos^2 \omega_{ik} - 1}{4}$$

ω_{ik} jest to kąt jaki tworzą ze sobą płaszczyzny pierścieni (l) i (k).

Ponieważ jednak w ruchu kołowym siła odśrodkowa $m \rho_k^2 \omega_k^2$ (ω_k — prędkość kątowna elektronu) elektronu musi być równa sile mechanicznej $\frac{dU_k}{d\rho_k}$ działającej na ten elektron więc:

$$m \rho_k \omega_k^2 = \frac{dU_k}{d\rho_k}$$

skąd po podstawieniu wyrażenia na U_k otrzymujemy:

$$(d) \quad m \rho_k \omega_k^2 = \frac{e^2 Z_k}{\rho_k^2} - \frac{3}{2} \sum_{i < k} \rho_i C_{ik} \frac{\rho_i^2}{\rho_k^4} + \frac{e^2}{1} \sum_{i > k} \rho_i C_{ik} \frac{\rho_k}{\rho_i^3}$$

A że zgodnie z wymaganiami teorii kwantów:

$$(e) \quad m \rho_k^2 \omega_k = \frac{\lambda_k h}{2\pi}$$

gdzie λ_k jest liczbą kwantów, więc otrzymujemy przez eliminację ω_k z równań (d) i (e):

$$m e^2 Z_k \rho_k \left[1 - \frac{3}{2} \frac{\sum_{i < k} \rho_i C_{ik} \left(\frac{\rho_i}{\rho_k} \right)^2}{Z_k} + \frac{\sum_{i > k} \rho_i C_{ik} \frac{\rho_k^3}{\rho_i^3}}{Z_k} \right] = \frac{\lambda_k^2 \cdot h^2}{4\pi^2}$$

Podstawiając teraz zamiast stosunków $\frac{\rho_i}{\rho_k}$ i $\frac{\rho_k}{\rho_i}$ ich wartość w pierwszym przybliżeniu:

$$\frac{\rho_i}{\rho_k} = \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_k} \right)^2 \frac{Z_k}{Z_i}$$

oraz:

$$\rho_k = \frac{h^2}{4\pi \cdot me^2} \alpha_k$$

otrzymujemy dla α_k następujące wyrażenie:

$$\alpha_k = \frac{\lambda_{2k}^2}{Z_k} \left[1 + \frac{3}{2} \cdot \frac{\sum_{i < k} p_i \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_k} \right)^4 \left(\frac{Z_k}{Z_i} \right)^2 C_{ik}}{Z_k} - \frac{\sum_{i > k} p_i C_{ik} \left(\frac{\lambda_k}{\lambda_i} \right)^6 \left(\frac{Z_i}{Z_k} \right)^3}{Z_k} \right] \quad (W).$$

Dla orbit kolistych leżących w jednej płaszczyźnie mamy:

$$C_{ik} = \frac{1}{2}$$

gdyż $\cos \omega_{ik} = 1$,

a dla orbit, których płaszczyzny są do siebie prostopadłe mamy:

$$C_{ik} = \frac{1}{4}$$

gdyż $\cos \omega_{ik} = 0$.

Mając teraz α_k możemy obliczyć δ_n jeżeli jest nam znana budowa atomów.

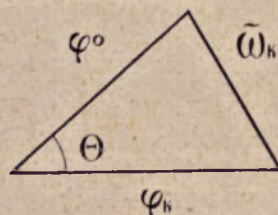
Wobec tego jednak, że struktury atomów znane nam nie są, a za to znamy wartości liczebne poprawek δ , więc na zasadzie dopiero co zbudowanej teorii możemy sobie wyrobić pewne poglądy na budowę atomów.

Jeżeli przeciętna wartość $\overline{\cos \omega_k} = 0$, to poprawki δ_n redukują się do następujących:

$$\delta_n = \frac{1}{2} \cdot \frac{(Z - \sum_1^n p_k) - \sum_1^n p_k \alpha_k^2 (3 \overline{\cos^2 \omega_k} - 1)}{n^3}$$

Oznaczmy teraz przez Θ_k kąt jaki tworzą między sobą płaszczyzna pierścienia k elektronów i płaszczyzna orbity elektronu zewnętrznego.

Jeżeli oznaczymy przez φ_0 kąt, jaki tworzy promień wodzący elektronu zewnętrznego z prostą, wzdłuż której przecinają się płaszczyzny pierścienia k i orbity elektronu zewnętrznego, a przez φ_k kąt, jaki tworzy dowolny elektron pierścienia k z powyżej zdefiniowaną prostą, to zgodnie z własnościami trójkąta sferycznego będziemy mieli:



$$\begin{aligned}\cos \omega_k &= \cos \varphi_0 \cos \varphi_k + \sin \varphi_0 \sin \varphi_k \cdot \cos \Theta_k \\ \cos^2 \omega_k &= \cos^2 \varphi_0 \cos^2 \varphi_k + 2 \cos \varphi_0 \sin \varphi_0 \cos \varphi_k \sin \varphi_k \cos \Theta_k + \\ &+ \sin^2 \varphi_k \sin^2 \varphi_k \cos^2 \Theta_k\end{aligned}$$

Z powodu że stopień przybliżenia naszych rachunków nie uwzględnia związku jaki istnieje pomiędzy φ_0 i φ_k i rozpatruje te wielkości jako od siebie niezależne, będziemy je za takie uważać przy formowaniu przeciętnych wartości $\cos \omega_k$ i $\cos^2 \omega_k$.

Ze względu że:

$$\begin{aligned}\overline{\cos^2 \varphi_0} &= \overline{\cos^2 \varphi_k} = \frac{1}{2} \\ \overline{\cos \varphi_0} &= \overline{\cos \varphi_k} = 0\end{aligned}$$

otrzymujemy dla $\overline{\cos \omega_k}$ i $\overline{\cos^2 \omega_k}$:

$$\begin{aligned}\overline{\cos \omega_k} &= 0 \\ \overline{\cos^2 \omega_k} &= \frac{1 + \cos^2 \Theta_k}{4}\end{aligned}$$

Podstawiając teraz $\cos^2 \omega_k$ do wyrażenia na δ_n , otrzymamy:

$$(L) \quad \delta_n = \frac{1}{8} \cdot \frac{(Z - \sum_l^n p_k) \cdot \sum_l^n p_k \alpha^2_k (3 \cos^2 \Theta_k - 1)}{n^3}$$

Jeżeli:

$$\sum_l^n p_k \alpha^2_k (3 \cos^2 \Theta_k - 1) > 0$$

to $\delta_n > 0$

a jeżeli

$$\sum_l^n p_k \alpha^2_k (3 \cos^2 \Theta_k - 1) < 0$$

to $\delta_n < 0$.

Zakładając, że mamy zawsze:

$$\overline{\cos \omega_k} = 0$$

wnosimy z wyrażenia (L) na δ_n — biorąc przytem pod uwagę, że liczby n mają się do siebie jak liczby całkowite 1, 2, 3, 4, oraz zakładając że struktura pozostałej reszty atomu nie ulega poważniejszym deformacjom w miarę tego jak elektron zewnętrzny zmienia poziomy swej energii, iż stosunek wzajemny poprawek δ_n dla różnych wartości n jest

$$(W) \quad \delta_n : \delta_{n'} = \left(\frac{1}{n}\right)^3 : \left(\frac{1}{n'}\right)^3$$

ponieważ zaś liczby n tak się mają do siebie jak liczby całkowite, stosunki poprawek mają się do siebie jak trzecie potęgi odwrotności liczb całkowitych, a zatem zgodnie z tem, co odczytano na drodze empirycznej.

Z powyższego musimy wnosić, że dla różnych poziomów energii elektronu zewnętrznego, których poprawki δ_n mają się do siebie w stosunku trzecich potęg odwrotności liczb całkowitych, struktura pozostałej reszty jest ta sama, to znaczy, że struktura reszty atomu nie ulega poważniejszym zmianom przy przejściu elektronu zewnętrznego z jednego poziomu energetycznego na drugi.

Można zatem w granicach stosowalności stosunku (W) uważać budowę reszty za nie zmieniającą się.

W celu wyciągnięcia dalszych konsekwencji i porównania teorii z własnościami widm empirycznie otrzymanymi zajmiemy się bliżej drugim z kolei pierwiastkiem układu perjodycznego, to jest helem. Jak wiadomo hel zbudowany jest z jądra dodatniego o ładunku $2e$ i dwu elektronów. Zgodnie z własnościami linii widmowych helu można, kierując się analogją do wodoru, wnosić, że hel w stanie pobudzonym zbudowany jest z reszty atomowej (jądra + jeden elektron) oraz elektronu krążącego naokoło tej reszty po tak zwanych torach statystycznych.

Reszta atomu w stanie równowagi stałej zbudowana jest z jądra, naokoło którego krąży elektron po orbicie kołistej o liczbie kwantowej równej jedności ($\lambda = 1$) naturalnie w przypadku, gdy elektron zewnętrzny znajduje się w wielkiej odległości od reszty.

W dalszym ciągu przyjmować będziemy, że reszta atomu znajduje się w stanie równowagi stałej.

Z powodu, że reszta atomowa helu zbudowana jest z jednego pierścienia, na którym krąży jeden elektron ($p = 1$), dla poprawki δ_n będziemy mieli:

$$\delta_n = \frac{1}{8} \frac{\alpha^2 (3 \cos^2 \Theta_1 - 1)}{n^3}$$

gdyż

$$Z - \sum_1^n p_k = 1$$

Ze wzoru powyższego widzimy, że jeżeli:

$$0 < \cos^2 \Theta_1 < \frac{1}{3}$$

to:

$$\delta_n < 0$$

a jeżeli:

$$1 > \cos^2 \theta_1 > \frac{1}{3}$$

to: $\delta_n > 0$.

W pierwszym przypadku δ_n będzie zawarte w granicach:

$$-\frac{\alpha^2}{8} \frac{1}{n^3} < \delta_n < 0$$

w drugim zaś:

$$0 < \delta_n < \frac{\alpha^2}{4} \frac{1}{n^3}.$$

Jeżeli przyjmiemy że $\cos \theta_1$ zawarty jest w granicach:

$$0 < \cos^2 \theta_1 < \frac{2}{3}$$

to δ_n zawarte jest w granicach:

$$-\frac{\alpha^2}{8} \frac{1}{n^3} < \delta_n < +\frac{\alpha^2}{8} \frac{1}{n^3}$$

gdzie

$$\alpha_1 = \frac{\lambda_1^2}{2}.$$

Ponieważ stan równowagi stałej odpowiada minimum energii, a ta osiągnięta jest, gdy elektron krąży po pierścieniu jednokwantowym $\lambda_1 = 1$, więc zgodnie z powyższymi wymaganiami będziemy mieli:

$$\alpha_1 = \frac{1}{2}.$$

Poprawka δ_n będzie zatem zawarta w następujących granicach:

1° dla poprawek δ_n dodatnich:

$$0 < \delta_n < \frac{1}{16} \frac{1}{n^3}$$

2° dla poprawek ujemnych:

$$-\frac{1}{32} \frac{1}{n^3} < \delta_n < 0.$$

Pierwszemu przypadkowi odpowiada następujące nachylenie θ_1 płaszczyzn orbit obydwu elektronów:

$$53^\circ 40' < \theta_1 < 90^\circ$$

drugiemu zaś nachylenie wzajemne:

$$54^{\circ}40' > \Theta_1 > 0.$$

Ponieważ jednak, jak to wykazał A. Sommerfeld ¹⁾, w przypadku dwu pierścieni są tylko możliwe dwie wzajemne pozycje, a mianowicie:

1^o gdy orbity obydwu elektronów leżą w jednej płaszczyźnie:

$$\Theta_1 = 0,$$

2^o gdy orbity tych elektronów są do siebie prostopadłe

$$\Theta_1 = 90^{\circ}$$

więc poprawka δ_n jest ujemną, gdy $\Theta_1 = 90^{\circ}$ i jest dodatnią, gdy $\Theta_1 = 0^{\circ}$. Wartości liczebne δ_n dla różnych n są:

1^o gdy $\Theta_1 = 90^{\circ}$

$$\text{dla } n = 1 \quad \delta_1 = -0,03125$$

$$\text{„ } n = 2 \quad \delta_2 = -0,0039$$

$$\text{„ } n = 3 \quad \delta_3 = -0,00116$$

2^o gdy $\Theta = 0^{\circ}$

$$\text{dla } n = 1 \quad \delta_1 = 0,0625$$

$$\text{„ } n = 2 \quad \delta_2 = 0,0078$$

$$\text{„ } n = 3 \quad \delta_3 = 0,00232$$

Wartości liczebne poprawek obliczone z materiału dotyczącego widm są ²⁾:

1^o dla Parhelium:

$$\delta_p = 0,009; \quad \delta_d = 0,00361; \quad \delta_f = 0,00086$$

2^o dla Ortohelium:

$$\delta_p = -0,070; \quad \delta_d = -0,0042; \quad \delta_f = 0,00105.$$

Z porównania tych danych z liczbami obliczonymi ze wzoru teoretycznego wnosimy, że poziomowi p Parhelium odpowiada budowa atomu wzbudzonego, w której orbity obydwu elektronów leżą w jednej płaszczyźnie, zaś innym poziomom Parhelium i wszystkim poziomom Ortohelium odpowiada budowa atomu pobudzonego, w której płaszczyzny orbit elektronów są do siebie normalne.

Wnosimy dalej że:

1^o dla Parhelium:

¹⁾ A. Sommerfeld: Physik. Zeitsch. 19, 298, 1918.

²⁾ Roth-Scheel: Konstanten d. Atomphysik.

poziomowi p	odpowiada liczba kwantowa	2	:	$\Theta_1 = 0$
" d	" " "	2	:	$\Theta_1 = 90^\circ$
" f	" " "	3	:	$\Theta_1 = 90^\circ$

2^o dla Ortohelium:

poziomowi p	odpowiada liczba kwantowa	1	:	$\Theta_1 = 90^\circ$
" d	" " "	2	:	$\Theta_1 = 90^\circ$
" f	" " "	3	:	$\Theta_1 = 90^\circ$

Poniższa tablica wskazuje nam że z wyjątkiem poprawki dla poziomu p Ortohelium poprawki obliczone przez wstawienie powyżej wskazanych liczb kwantowych dają wartości liczebne bardzo bliskie zaobserwowanych:

n	p		d	f
	1	2	2	3
δ — teoria	-0,0312	+0,0078	-0,0039	-0,00116
δ — parhelium	—	0,009	-0,0036	-0,00086
δ — ortohelium	-0,070	—	-0,0042	-0,00105

Jak widać z powyższej tablicy wybitna niezgodność ma miejsce dla poprawki δ_p ortohelium, a mianowicie otrzymana wartość teoretyczna jest dwa razy mniejsza od zaobserwowanej. Również δ_p dla parhelium ma wartość obliczoną mniejszą od zaobserwowanej.

Przyczyną powyższej niezgodności może być nieuwzględnienie dalszych wyrazów rozwinięcia, które dla poziomów p powinny być uwzględnione, zaś dla wyższych poziomów wobec większego oddalenia elektronu od reszty atomu można od nich abstrahować, nie robiąc poważniejszego błędu.

Drugą przyczyną powyższej niezgodności może być deformacja reszty, powstająca pod wpływem bardzo blisko krążącego zewnętrznego elektronu.

Dla innych elementów nie udało się uzgodnić teorii z doświadczeniem w tak szerokich granicach jak dla helu.

Poniżej wykazę, że przyjmując pewną prawidłowość w budowie reszt atomowych, można na podstawie powyższej teorii obliczyć wartości liczebne poprawek δ_p dla niektórych elementów z pewną dokładnością.

Elementami temi są; neon, sód, potas i miedź.

Co do budowy reszt atomowych to założymy, że elektrony rozmieszczone są na koncentrycznych i jednokwantowych pierścieniach, leżących w jednej płaszczyźnie.

W przypadku neonu, którego liczba porządkowa jest 10, przyjmować będziemy, że pierwszy od jądra pierścień jednokwantowy obsadzony jest ośmioma elektronami, drugi zaś pierścień reszty atomowej tego

pierwiastka zawiera jeden elektron, w przypadku zaś sodu, którego liczba porządkowa jest 11, otrzymujemy nieźle wartości liczebne dla δ_p , kładąc dla pierwszego pierścienia osiem elektronów, a dla drugiego dwa elektrony.

Reszta atomów potasu o liczbie porządkowej 19 daje zgodność z doświadczeniem, gdy na pierwszym jednokwantowym pierścieniu będzie krążyło osiem elektronów, na drugim osiem, na trzecim zaś i czwartym po jednym elektronie. Reszta miedzi (liczba porządkowa 29) winna mieć na pierwszym pierścieniu od jądra osiem elektronów, na drugim osiem, na trzecim dziesięć, zaś na czwartym dwa elektrony.

Przyjrząwszy się bliżej powyżej podanej budowie reszt atomowych, wnosimy, że ilość pierścieni o budowie zamkniętej, a więc powtarzającej się w innych elementach, równa się liczbie perjodów układu perjodycznego pierwiastków, poprzedzających perjod zawierający dany element, mniej perjod pierwszy zawierający hel i wodór.

Liczba elektronów na każdym z zamkniętych pierścieni równa się liczbie elementów zawartych w odpowiednim perjodzie układu perjodycznego.

Reszta elektronów rozmieszczona jest dowolnie.

Poniższe rachunki wykażą, że można, opierając się na wyżej wskazanej zasadzie budowy reszt atomowych obliczyć ze wzoru tu podanego na δ poprawki δ dla wyżej przytoczonych elementów, a dla niektórych i poprawki δ_d .

Zacniemy od *neonu* jako najmniej skomplikowanego elementu z tutaj rozpatrywanych.

Tak jak to poprzednio było powiedziane, obydwa pierścienie są koncentryczne i leżą w jednej wspólnej płaszczyźnie. Oznaczając przez p_k liczbę elektronów leżących na pierścieniu k licząc od jądra, będziemy mieli dla neonu ($Z = 11$).

$$p_1 = 8; p_2 = 1.$$

Ze względu że poprawka δ_p neonu jest dodatnią, przyjmiemy że kąt, jaki tworzy promień elektronu ze wspólną płaszczyzną pierścieni, jest równy zeru, czyli że wszystkie elektrony krążą we wspólnej płaszczyźnie ($\Theta = \Theta_2 = 0$).

Ze wzorów (L) i (W) kładąc w nich jeszcze $\lambda_k = 1$ otrzymujemy;

$$\delta_n = \frac{0,132}{n^3}.$$

Opierając się na analogji z ortohelem powinno się dla poziomu p założyć $n = 1$, skąd dla neonu mieć powinniśmy:

$$\delta_p = 0,132.$$

Dla energii $E_{p,2,1}$, odpowiadającej temu poziomowi otrzymujemy ze wzoru:

$$E_{p, n'+1} = \frac{N \cdot h}{[n' + 1 + \delta_p]}$$

gdzie $N \cdot h = 13,53$ volt

$$E_{p, 2} = -2,98 \text{ volt}$$

gdymczasem ze związku:

$$V_i = E_{p, 2} + V_{A, p, 2}$$

otrzymujemy $E_{p, 2}$

$$E_{p, 2} = -3,05 \text{ volt}$$

gdym potencjał jonizacyjny V_i neonu jest 21,5 volt a potencjał wzbudzający $V_{A, p, 2} = 18,45$ volt.

Zgodność jest zatem zupełnie wystarczająca.

Reszta atomu sodu ($Z=11$) ma swe 10 elektronów w następujący sposób rozmieszczone na dwu pierścieniach jednokwantowych koncentrycznych i w jednej płaszczyźnie położonych:

$$p_1 = 8 \text{ i } p_2 = 2.$$

Z powodu, że poprawka δ_p jest dodatnia, zakładamy, że elektron zewnętrzny krąży w tej samej płaszczyźnie, w której leżą pierścienie elektronów, a więc $\theta_1 = \theta_2 = 0$.

Ze wzorów (L) i (W) otrzymujemy, kładąc w nich jeszcze: $\lambda_k = 1$.

$$\delta_n = \frac{0,129}{n^3}.$$

Skąd, sądząc z poprzednich przypadków, dla poziomu p założyć się winno $n = 1$.

Wówczas dla δ_p mamy

$$\delta_p = \delta_1 = 0,129$$

gdymczasem doświadczenie daje dla δ_p wartości zawarte w granicach 0,09 do 0,144 a więc zgodność wystarczająca.

Dla poprawki ujemnej δ_d możemy stosować wzór (L) i (W) zakładając, że elektron zewnętrzny krąży po płaszczyźnie normalnej do płaszczyzny pierścieni, czyli że $\theta_k = 90^\circ$.

Ażeby otrzymać zgodność z doświadczalnie wyznaczoną wartością δ_d , którą ze względu na analogję z teorią helu musimy utożsamić z δ_2 , to znaczy położyć $n=2$, musimy elektrony rozmieszczone na drugim pierścieniu rozbić i umieścić na dwu pierścieniach po jednym na każdym tak, że liczba elektronów każdego pierścienia reszty będzie:

$$p_1 = 8; \quad p_2 = 1; \quad p_3 = 1.$$

Wskazywałyoby to na to, że przeniesienie zewnętrznego elektronu do poziomu d powoduje również zmiany strukturalne reszty atomu.

Kładąc zatem we wzory (L) i (W) $\lambda_k = 1$, $\Theta_1 = \Theta_2 = \Theta_3 = \frac{\pi}{2}$ otrzymamy dla δ_n wzór:

$$\delta_n = - \frac{0,0933}{n^3}$$

skąd dla $n = 2$ otrzymujemy:

$$\delta_2 = - 0,0116$$

gdy tymczasem:

$$\delta_d = - 0,013.$$

Wartości liczebne δ_2 i δ_d są zatem zbliżone.

Wyżej wyprowadzony stosunek empiryczny:

$$(A) \quad |\delta_p| : |\delta_d| = \left(\frac{1}{1}\right)^3 : \left(\frac{1}{2}\right)^3$$

jest zatem przez powyższą teorię nie spełniony, gdyż reszta atomu ma inną strukturę, gdy elektron zewnętrzny jest na poziomie p , a inną, gdy jest na poziomie d , a pozatem teoria wymaga, ażeby nawet wówczas, gdy struktura reszt atomowych nie zostaje zmieniona, stosunek poprawek δ_n i $\delta_{n'}$ z których $\delta_n > 0$ a $\delta_{n'} < 0$ był

$$|\delta_n| : |\delta_{n'}| = 2 \cdot \left(\frac{1}{n}\right)^3 : \left(\frac{1}{n'}\right)^3.$$

O ile naturalnie powyższy sposób rozpatrywania poprawek δ jest słuszny, to otrzymany wzór empyryczny powinien ulec zmianie. Z powodu jednak, że dane doświadczalne nie są zbyt ściśle, trudno jest rozstrzygnąć na korzyść wzoru empyrycznego czy też na korzyść wzoru teoretycznego, gdyż obecne dane doświadczalne spełniają w przybliżeniu jeden i drugi i do rozstrzygnięcia się nie nadają.

Rozmieszczenie elektronów w reszcie atomu potasowego ($Z=19$), których liczba równa 18, pomiędzy pierścienie jest następujące, jak to nam już wiadomo:

$$p_1 = 8; p_2 = 8; p_3 = 1; p_4 = 1$$

przyczem wszystkie pierścienie leżą w jednej płaszczyźnie zawierającej i elektron zewnętrzny, ze względu na to że kładziemy $\Theta_1 = \Theta_2 = \Theta_3 = \Theta_4 = 0$, co jest skutkiem dodatniej wartości liczebnej $\delta_p > 0$.

Kładąc jeszcze $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda_4 = 1$ we wzory (*L*) i (*W*), otrzymujemy dla δ_n wyrażenie następujące:

$$\delta_n = \frac{0,215}{n^3}$$

skąd dla δ_p ze względu, że poziomowi *p* odpowiada $n = 1$, otrzymać powinniśmy:

$$\delta_1 = 0,215$$

gdy tymczasem z danych doświadczalnych mamy:

$$\delta_p = 0,254$$

a więc wartość za małą. Powody są te same prawdopodobnie jak wymienione przy rozważaniu teorii helu.

Dla miedzi ($Z = 29$), 28 elektronów reszty atomowej rozmieszczone są pomiędzy cztery jednokwantowe ($\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda_4 = 1$) pierścienie w sposób następujący:

$$p_1 = 8; p_2 = 8; p_3 = 10; p_4 = 2$$

Przyjmujemy, że pierścienie te leżą w jednej wspólnej płaszczyźnie, względem której jest prostopadła płaszczyzna elektronu zewnętrznego tak, że $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = \theta_4 = 90^\circ$.

To ostatnie założenie powodowane jest ujemnym znakiem poprawki δ . Ze wzorów (*L*) i (*W*) otrzymujemy dla δ_n .

$$\delta_n = - \frac{0,0865}{n^3}$$

skąd dla poziomu *p* ($n = 1$) otrzymujemy:

$$\delta_1 = - 0,0865$$

podczas, gdy poprawka temu poziomowi odpowiadająca jest:

$$\delta_p = - 0,099$$

Dla poziomu *d* ($n = 2$) otrzymujemy z tego samego wzoru:

$$\delta_2 = - 0,0108$$

gdy tymczasem:

$$\delta_d = - 0,0142$$

Zgodność pomiędzy δ_1 a δ_p oraz δ_2 i δ_d jest zatem zupełnie wystarczająca, biorąc pod uwagę niepewność liczb otrzymanych z danych eksperymentalnych, oraz opuszczenia w teorii, bez których nie można wykonać rachunków.

W przypadku miedzi można zatem uważać, że z punktu widzenia teoretycznego stosunek

$$\delta_n : \delta_{n'} = \left(\frac{1}{n}\right)^3 : \left(\frac{1}{n'}\right)^3$$

jest spełniony.

Widzimy zatem, że powyżej wskazana prawidłowość, według której zbudowane zostały reszty atomów powyższych pierwiastków, daje na podstawie wymienionej tu teorii wystarczającą zgodność z doświadczeniem.

W części II tego zestawienia podano wzór empiryczny na wartość liczebną dubletów alkaloidów. Wzoru tego drogą teoretyczną otrzymać nie mogłem. Wartość stałej λ dla wszystkich alkaloidów, która jest proporcjonalna do $(Z-1)(Z-2)$, gdzie Z jest numer pierwiastka, wskazywałoby, że przyczyna rozszczepienia na dublety leży nie w strukturze reszty atomowej, a w samym jądrze; dotąd jednak nie widać drogi do wyprowadzenia dubletów z własności jąder.





2791