

BALMERJEVA ENAČBA

JANEZ STRNAD

Fakulteta za matematiko in fiziko

Univerza v Ljubljani

PACS: 01.65.+g

Na vijugasti poti do kvantne mehanike so pomembno vlogo imela spektroskopska merjenja. Članek opiše, kako je Johann Jakob Balmer prišel do svoje znamenite enačbe. To je izkustveni zakon, ki bi si po vsebini in pomenu zaslužil to ime. Dal je odločilno pobudo Nielsu Bohru za model vodikovega atoma. Enega od privzetkov modela je podprl Louis de Broglie s faznimi valovi. Energije tega modela so obveljale kot lastne vrednosti Schrödingerjeve enačbe.

BALMER'S EQUATION

On the winding way towards quantum mechanics an important role fell to spectroscopical measurements. In the article it is described how Johann Jakob Balmer arrived at his famous equation. This is an empirical law which according to content and meaning would deserve this name. It gave Niels Bohr the decisive impulse for his model of the hydrogen atom. One of its postulates was endorsed by Louis de Broglie's phase waves. The energies of this model remained valid as eigenvalues of the Schrödinger equation.

Optična spektroskopija je zrasla iz spektralne analize. Joseph Fraunhofer je sestavil spektroskop, z njim v letih 1814 in 1815 ugotovil množico absorpcijskih črt v sončnem spektru in jih uporabil kot znamenja pri merjenju valovne dolžine. Robert Wilhelm Bunsen in Gustav Robert Kirchhoff sta po letu 1859 uvidela, da so emisijske in absorpcijske črte plinov značilne za element. Po njih sta odkrila rubidij in cezij, drugi pa še nekaj drugih elementov. S spektralno analizo je postalo mogoče raziskovati sestavo snovi na Soncu in drugih zvezdah. Nekateri raziskovalci so črtaste spektre plinov primerjali s spektri zvočil. Pri tem pa valovne dolžine črt v svetlobnih spektrih vsekakor niso bile v razmerju majhnih celih števil kot valovne dolžine črt v zvočnih spektrih, na primer pri struni. Eleuthère Mascart, ki je razširil raziskovanje spektrov na ultravijolično območje, je leta 1869 zapisal: „Pomembno vprašanje, ki ga nujno zastavi spektralna analiza, je, ali obstaja zveza med različnimi črtami kake snovi ali tudi med spektri podobnih snovi. [...] Težko je verjeti, da je ponavljanje naključno. Ali ni bolj naravno uvideti, da so podobne skupine črt harmoniki, povezani z molekulsko zgradbo sevajočega plina.“

Anders Jonas Ångström je že tri leta pred tem izmeril valovno dolžino štirih črt v vidnem delu vodikovega spektra. Za rdečo črto H_{α} je dobil 656,21

nm, modro H_β 486,07 nm ter dve vijolični črti H_γ 434,01 nm in H_δ 410,12 nm. Pozneje je izmeril še valovno dolžino pete črte na meji vidnega dela spektra. Hermann Wilhelm Vogel in William Huggins sta neodvisno drug od drugega zasledila nadaljnje vodikove črte v ultravijoličnem delu spektra „belih zvezd“, potem ko je leta 1880 prvič uspelo fotografirati spekter zvezde. Johnstone Stoney, znan po tem, da je za osnovni naboj skoval ime elektron, je leta 1871 tri od Ångströmovih črt pomnožil z lomnim kvocientom zraka in tako valovne dolžine preračunal na vakuum. Nato jih je izrazil kot $\lambda = \lambda_S/n$ z $\lambda_S = 13127,714$ nm, ko je za n po vrsti postavil 20, 27 in 32. Arthur Schuster je leta 1882 temu nasprotoval, češ da bi imele take enačbe smisel le, če bi valovne dolžine natančno poznali.

Z valovnimi dolžinami črt v vodikovem spektru se je začel ukvarjati Johann Jakob Balmer. Rojen je bil leta 1825 v Lausnu blizu Basla. Matematiko je študiral na univerzah v Baslu, Karlsruheju in Berlinu. Leta 1849 je na univerzi v domačem kraju doktoriral z delom o cikloidah. Po tem je tam na dekliški srednji šoli poučeval matematiko do smrti leta 1898. Leta 1865 se je habilitiral za opisno geometrijo in do leta 1890 na baselski univerzi tudi predaval o opisni geometriji, grafičnem ponazarjanju v višji geometriji, načrtih starih stavb in perspektivi. Zanimal se je za arhitekturo in raziskoval razmerja v načrtih znanih starih stavb ter se zavzemal za njihovo ohranitev. Leta 1884 je v programu dekliške šole objavil članek *O projekciji kroga* in leta 1887 knjigo *Prosta perspektiva*. Dobrodelno se je ukvarjal z izobraževanjem delavcev in skrbel za njihovo bivanje in zdravje. O tem pričata knjigi *Delavčevo stanovanje* leta 1883 in *Zdravje, beseda za zdrave in bolne* leta 1885 [1].

Profesor fizike na baselski univerzi Eduard Hagenbach-Bischoff ga je opozoril na Ångströmove meritve vodikovih valovnih dolžin. Leta 1884 je Balmer, ki sicer ni raziskoval v fiziki, v baselskem društvu naravoslovcev predaval o vodikovem spektru. V društvenem glasilu je o tem objavil članek, ki je nekoliko skrajšan izšel v Analih [2]. V društvenem glasilu je objavil dodatek, ki ga je v Analih upošteval kot opombo pri korekturi [3]. Veliko pozneje je spektrom posvetil le še en članek [4].

Balmer je izhajal iz Ångströmovih nepopravljenih izmerkov za prve štiri valovne dolžine črt v vidnem delu vodikovega spektra. Po Stoneyevem zgledu se jih je namenil izraziti kot produkt skupnega faktorja in funkcije celega števila. V ta namen je najprej poiskal kvociente valovnih dolžin in jih izrazil kot ulomke, v katerih je števec in imenovalc razstavil na prafaktorje: $655,21/486,074 = 1,350 = 27/20 = 3^3/(2^2 \cdot 5)$, $656,21/434,01 = 1,512 = 189/125 = 7 \cdot 3^3/(5^3)$ in $656,21/410,12 = 1,600 = 8/5 = (2^3/5)(3^3/3^3)$. V ulomkih so se pojavila samo najnižja praštevila in vsi so vsebovali faktor

$3^3/5$. Upošteval ga je in izračunal skupni faktor:

$$\begin{aligned} 656,21 \text{ nm} \cdot 5/3^2 &= 434,0 \text{ nm} \cdot 7 \cdot 3/5^2 = 486,074 \text{ nm} \cdot 3/2^2 = \\ &= 410,12 \text{ nm} \cdot 2^4/3^2 = 364,56 \text{ nm} = \lambda_0. \end{aligned}$$

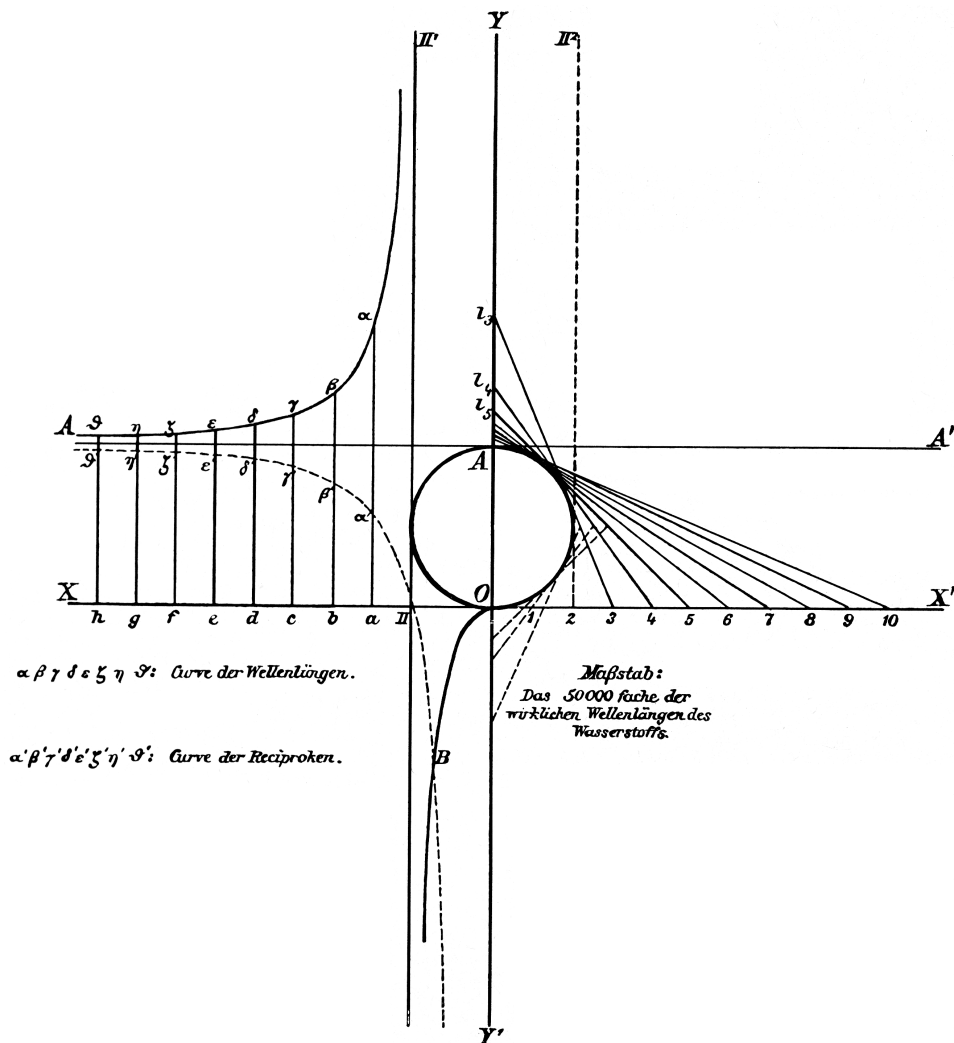
Ugotovil je: „Valovne dolžine štirih vodikovih črt dobimo, če osnovno valovno dolžino 364,56 nm po vrsti pomnožimo s koeficienti 9/5, 4/3, 25/21 in 9/8. Štirje koeficienti očitno ne sestavljajo pravilne vrste, brž ko pa razširiš drugi in četrti koeficient s 4, postane vrsta pravilna: koeficienti imajo v števcu števila 3^2 , 4^2 , 5^2 , 6^2 in v imenovalcu ustrezna števila, zmanjšana za 4.“ [2] Izračunane valovne dolžine so se po vrsti za +0,03 nm, +0,02 nm, +0,01 nm in −0,01 nm razlikovale od izmerjenih. Odstopanja je bilo mogoče zlahka pojasniti z nenatančnostjo pri merjenju. Tako je bila rojena *Balmerjeva enačba* za valovne dolžine črt *Balmerjeve serije*:

$$\lambda = \lambda_0 \frac{n^2}{n^2 - 2^2}, \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{4}{\lambda_0} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 3, 4, \dots \quad (1)$$

V drugi obliki so začeli enačbo uporabljati, ko so spoznali pomen frekvence $\nu = c/\lambda$ in uvedli *terme*. K temu je prispevalo tudi spoznanje Walterja Ritza iz leta 1908, da se v spektru navadno pojavi tudi črta s frekvenco, ki ustreza razliki frekvenc dveh črt. Balmerjevo delo ni teklo tako gladko, kot se morda zdi na prvi pogled. Čeprav so ga vodile jasne zamisli, je moral precej poskušati. V neobjavljenem rokopisu najdemo neuspešen poskus: $6^3\lambda'_0 = 686,2 \text{ nm}$, $\frac{5}{2} \cdot 4^3\lambda'_0 = 481 \text{ nm}$, $\frac{1}{7} \cdot 10^3\lambda'_0 = 434 \text{ nm}$, $3^3 \cdot 5\lambda'_0 = 410,1 \text{ nm}$ z manjšo osnovno valovno dolžino $\lambda'_0 = 3,038 \text{ nm}$ [5]. Pri delu so mu prišle prav izkušnje, ki si jih je pridobil z računanjem razmerij dolžin v načrtih znanih stavb. Oprl se je tudi na geometrijsko konstrukcijo tangent na krog (slika 1).

Balmer je delal osamljen in se sicer ni ukvarjal s spektroskopijo, a je imel na voljo dovolj podatkov, ko jih je potreboval. V enačbo (1) je vstavil $n = 7$ in izračunal valovno dolžino pete črte 396,97 nm na meji ultravijoličnega območja. To se je dobro ujemalo z Ångströmovim dodatnim izmerkom 396,81 nm. Vogel in Huggins sta izmerila še valovne dolžine petih črt v spektrih zvezd. Balmer jih je pojasnil s svojo enačbo z $n = 8$ do $n = 11$ [2]. Ujemanje je bilo nekoliko slabše, ker pri zvezdnih spektrih niso dosegli Ångströmove natančnosti.

Balmer je poleg Balmerjeve serije v vodikovem spektru napovedal druge serije črt, če 2^2 v enačbi (1) nadomestimo z n'^2 , postavimo $n' = 1, 3, 4, 5, \dots$ in izbiramo $n > n'$. Zares je Theodore Lyman v letih od 1906 do 1914 opazoval serijo z $n' = 1$ na ultravijoličnem območju. Na infrardečem območju



Slika 1. Balmerjeva konstrukcija valovnih dolžin po njem imenovane spektralne serije [3]. V koordinatnem sistemu x, y narišemo krog s polmerom n' in središčem v točki $(0, n')$. Nanj prislonimo tangento skozi točki $(m, 0)$ in $(0, l_n)$, ki se ga dotika v točki (x_1, y_1) . Z enačbo kroga $x^2 + (y - n')^2 = n'^2$ izračunamo smerni koeficient tangente $-x_1/(y_1 - n')$. Ugotovimo, da je $l_n/n = y_1/(n - x_1) = x_1/(y_1 - n')$. Zveza $nx_1 = n'y_1$ pripelje do $x_1 = 2n'^2n/(n^2 + n'^2)$ in $y_1 = 2n'n^2/(n^2 + n'^2)$ in nazadnje do $l_n = 2n'n^2/(n^2 - n'^2)$. Vstavimo $n' = 2$ in ugotovimo, da je $l_n = 4n^2/(n^2 - 2^2) = 4\lambda/\lambda_0$. Odseki $l_3 = \alpha$, $l_4 = \beta$, ... so sorazmerni z valovnimi dolžinami, odseki α' , β' , ... pa z ustreznimi obratnimi vrednostmi. A' podaja mejo serije.

Balmerjeva enačba

so opazovali Friedrich Paschen leta 1908 serijo z $n' = 3$, Frederick Summer Brackett leta 1922 serijo z $n' = 4$, August Hermann Pfundt leta 1923 serijo z $n' = 5$ in Curtis J. Humphreys leta 1953 serijo z $n' = 6$. Balmerjeva enačba ima značaj izkustvenega zakona. Povzema rezultate poskusov, na katere se poslej ni bilo treba posebej sklicevati. Od teoretične zamisli je bilo dovolj zahtevati, da pripelje do Balmerjeve enačbe.

Johannes Robert Rydberg je leta 1890 za obratno vrednost valovne dolžine črt v vodikovem spektru zapisal enačbo:

$$\frac{1}{\lambda} = R_y \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (2)$$

z *Rydbergovo konstanto* $R_y = 4/\lambda_0 = 1,097216 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$, ki se je malo razlikovala od današnje vrednosti $1,0967758 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$. Balmer je z enačbo (1) sprožil raziskovanje, ki je pripeljalo tudi do enačb za črte v spektrih drugih elementov. Za nekatere od njih je Rydberg navedel enačbo $1/\lambda = 1/\lambda_m - R_y/(n + \alpha)^2$ z mejo serije λ_m in majhnim parametrom α . Do te enačbe se je Balmer dokopal leta 1896 [4].

Balmerjeva enačba za vodik na prvem mestu periodne preglednice z atomom z enim samim elektronom je postala zelo pomembna. Ernest Rutherford je po sipanju delcev α na kovinskih lističih za velik kot sklepal, da je pozitivni naboj v atomu zbran v jedru, veliko manjšem od atoma. Atom, v katerem se elektroni gibljejo okoli jedra, pa v klasični elektrodinamiki ne bi bil obstojen. Pospešeno se gibajoči elektron bi s sevanjem izgubljal energijo in padel v jedro. Niels Bohr je iskal opis, v katerem bi bili atomi obstojni. Ob tem se je zavedal, da bo moral uporabiti nov prijem. Zgledoval se je po Planckovi zamisli, da stena črnega telesa s sevanjem izmenjuje energijo le v kvantih $W = h\nu$ s Planckovo konstanto h . Privzel je, da je kinetična energija W_k elektrona, ki kroži okoli jedra s frekvenco ν_{kr} , sorazmerna s to frekvenco $W_k = K\nu_{kr}$ in pričakoval, da ima koeficient K velikostno stopnjo Planckove konstante. S to zvezo, ki je v klasični mehaniki ni bilo mogoče utemeljiti, je izrazil kinetično energijo elektrona v približku z zelo veliko maso jedra. Kinetična energija se ujema z negativno polno energijo atoma: $W_k = -W = \pi^2 m e_0^4 / (32\pi^2 \varepsilon_0^2 K^2)$, če je m masa elektrona in $-e_0$ njegov naboj.

Bohr se je spočetka omejil na osnovno stanje vodikovega atoma, ker je mislil, da je spekter sevanja preveč zapleten, da bi mogel razkriti kaj o zgradbi atoma. Potem je pri pisanju članka o zgradbi atomov zastal. Na začetku leta 1913 se je z Rutherfordovega inštituta v Manchesteru vrnil v København. Tam je srečal Hansa Mariusa Hansna, ki je pred tem delal v Göttingenu in se je dobro razumel na spektroskopijo. Pogovor je nanese

na zgradbo atomov in Hansna je zanimalo, ali Bohr s svojimi računi lahko pojasni urejenost spektrov. Bohrovi pripombi, da so spektri za kaj takega preveč zapleteni, je Hansen ugovarjal in omenil Rydbergovo delo, ki ga Bohr ni poznal.

Bohr je pozneje izjavil: „Brž ko sem videl [v knjigi] Balmerjevo enačbo, mi je bilo vse jasno.“ V kratkem času je dokončal prvi del tridelnega članka *O zgradbi atomov in molekul*, ki je izšel leta 1913 [6]. Energijo izsevanega kvanta je izenačil z razliko energij v začetnem in končnem stanju vodikovega atoma $h\nu = hc/\lambda = W_n - W_{n'}$ in izraz primerjal z enačbo (2). Tako je uvidel, da je $K = \frac{1}{2}hn$ in dobil za energijo:

$$W_n = -\frac{me_0^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2n^2}. \quad (3)$$

Sledilo je $cR_y = me_0^4/(64\pi^3\varepsilon_0^2\hbar^3) = 3,1 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$, kar se je zadovoljivo ujemalo s tedanjim izmerjenim podatkom $3,29 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$. Zvezo $K = \frac{1}{2}hn$ je pojasnil takole: elektronu zelo daleč od jedra ustreza frekvenca kroženja 0, nazadnje pa kroži s frekvenco ν_{kr} , tako da je povprečje $\frac{1}{2}(0 + \nu_{kr}) = \frac{1}{2}\nu_{kr}$. Zvezo $W_k = \frac{1}{2}h\nu_{kr}$ je predelal v enačbo za vrtilno količino elektrona $mvr = n\hbar$. Enačbo je že leto prej zapisal John William Nicholson, katerega delo je vplivalo na Bohra, čeprav je nekatere njegove sklepe odklonil. Razprava o valovnih dolžinah črt v spektru helijevega iona je pokazala, da je treba upoštevati gibanje jedra z maso M in Rydbergovo konstanto $R_{yM} = R_y/(1 + m/M)$. Bohr je s člankom naredil odločilni korak proti kvantni mehaniki. Pri tem se mu ni bilo treba neposredno sklicevati na merjenja valovnih dolžin, saj jih je že v celoti povzela Balmerjeva enačba.

Louis de Broglie je leta 1923 obravnaval svetlobne kvante kot delce z zelo majhno maso. V tem duhu je v posebni teoriji relativnosti gibajočim se elektronom priredil *fazno valovanje* z valovno dolžino $\lambda_B = h/(mv)$ v nerelativističnem približku [7]. Z zahtevo, da je obseg tirnice elektrona v vodikovem atomu cel večkratnik valovne dolžine $2\pi r = n\lambda_B$ – sicer bi se fazno valovanje oslabilo – je utemeljil Bohrovo enačbo za vrtilno količino.

Erwin Schrödinger je leta 1926 odkril kvantnomehanski zakon gibanja kot valovno enačbo za fazno valovanje. Lastne vrednosti energije v tej enačbi za vodikov atom so se ujemala z Bohrovimi energijami. Bohrovo misel o elektronih na diskretnih krožnicah in de Broglievo fazno valovanje je bilo treba opustiti, Bohrove energije vodikovega atoma (3) pa so se natančno ujemale z lastnimi vrednostmi Schrödingerjeve enačbe za elektron v vodikovem atomu ob pogoju, da je lastna funkcija povsod končna in gre v veliki razdalji od jedra proti 0. Pri tem je bilo treba spremeniti pomen števila n in amplitude faznega valovanja. Taka *reinterpretacija* je bila neiz-

ogibna, saj bi se sicer Schrödingerjeve lastne energije sploh ne razlikovale od Bohrovih. Bohrovo kvantno število $n = 1, 2, \dots$, ki je štelo kvante vrtilne količine $\hbar$, je bilo treba reinterpretirati kot Schrödingerjevo kvantno število $n = n_r + l + 1$ s številom vozlov radialnega dela valovne funkcije $n_r = 0, 1, \dots$ in obhodnim kvantnim številom, to je kvantnim številom velikosti vrtilne količine $l = 0, 1, \dots$. Po Bohru ima elektron vselej od nič različno vrtilno količino – najmanjšo v osnovnem stanju –, po Schrödingerju pa so pri vseh lastnih energijah mogoča stanja z vrtilno količino 0. Amplitudo faznega valovanja je bilo treba reinterpretirati kot valovno funkcijo. Medtem ko pri valovanju v klasični mehaniki v vsaki točki lahko ugotovimo trenutno fazo, je pri kompleksni kvantnomehانيčni valovni funkciji (globalna) faza popolnoma nedoločena. Kot so pokazali interferenčni poskusi z elektroni in drugimi delci, pa je mogoče opazovati razliko faz.

Schrödingerjeve lastne energije so se prek Bohrove in de Brogliejeve enačbe skladale z Balmerjevo enačbo, tako da se Schrödingerju ni bilo treba sklicevati neposredno na merjenja. Interferenčni poskusi z elektroni in drugimi delci so enačbo podprli pozneje.

Ali sta s stališča Schrödingerjeve kvantne mehanike Bohrov model in de Broglievo fazno valovanje zgrešena? Ugotovimo lahko le, da sta bila po tedanjih kriterijih to uporabna opisa pojavov v naravi, ki jih nekateri imajo za „pojasnjevalne približne resnice“, podobno kot pri Fresnelovih enačbah [8]. Kriteriji pa so se spremenili, ko je staro kvantno mehaniko, ki je gradila na klasični mehaniki z nekaterimi dodatnimi privzetki, nadomestila dosledna teorija – kvantna mehanika Schrödingerja ter Wernerja Heisenberga, Maxa Borna in Pascuala Jordana.

LITERATURA

- [1] L. Hartmann, *Johann Jakob Balmer*, Phys. Blätter **5** (1949), str. 11–14.
- [2] J. J. Balmer, *Notiz über die Spektrallinien des Wasserstoffs*, Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel **7** (1884), str. 548–560; Annalen der Physik und Chemie **25** (1885), str. 80–87.
- [3] J. J. Balmer, *Zweite Notiz über die Spektrallinien des Wasserstoffs*, Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel **8** (1885), str. 750–752.
- [4] J. J. Balmer, *Eine neue Formel für Spektralwellen*, Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel **11** (1896) 448; Annalen der Physik und Chemie **60** (1897), str. 380–391.
- [5] L. Banet, *Evolution of the Balmer series*, Am. J. Phys. **34** (1966) 6, str. 496–503; *Balmer's Manuscripts and the Construction of His Series*, Am. J. Phys. **38** (1970) 7, str. 821–828.
- [6] J. Strnad, *Atomski model Nielsa Bohra*, Obzornik mat. fiz. **33** (1986) 3/4, str. 109–117.
- [7] J. Strnad, *De Broglievo valovanje*, Obzornik mat. fiz. **31** (1984) 5/6, str. 151–163.
- [8] J. Strnad, *O Fresnelovem etru*, Obzornik mat. fiz. **54** (2007) 4, str. 125–132.