

Teoria atomului a lui Bohr – modelul Bohr pentru atomii hidrogenoizi

Experiențele de difuzie a particulelor α efectuate de Rutherford au condus la ipoteza că atomii seamănă structural cu un sistem solar în miniatură, toată sarcina pozitivă fiind concentrată în nucleu iar electronii gravitează în jurul acestuia. Modelul atomului planetar al lui Rutherford a fost reluat de către Bohr spre a calcula stările energetice ale celui mai simplu atom – cel de hidrogen – pe baza unor postulate cuantice. Teoria atomică elaborată de Bohr combină ideile de bază ale modelului planetar cu ipoteza cuantelor de energie a lui Planck și cu ipoteza fotonilor a lui Einstein.

Subliniem de la început că teoria lui Bohr este o teorie semiclastică și valabilă doar pentru atomii hidrogenoizi (cu 1 electron), fiind doar o etapă intermediară în cunoașterea structurii atomului. Doar mecanica cuantică deține o descriere riguroasă. Însă avantajele teoriei semiclasice sunt evidente: explică spectrele atomilor hidrogenoizi, efectul Zeeman normal, spectrele metalelor alcaline, ale radiațiilor X, iar prin extinderea dată de Sommerfeld, încearcă explicarea structurii fine a spectrelor. Nu a putut explica însă efectul Zeeman anomal, experiența Stern-Gerlach (existența spinului), spectrele atomilor cu mai mulți electroni, ș.a.

Date empirice preliminare

Din datele spectroscopice Balmer a desprins formula anumitor linii de emisie din spectrul hidrogenului: $\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 4}$, cu $n=3,4,5,\dots$. Rydberg a rescris această formulă astfel: $\tilde{\nu} = \lambda^{-1} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ cu $n=3,4,5,\dots$, $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$ este numărul de undă. Pentru $n = \infty$ obține limita seriei: iar $\tilde{\nu} = \frac{R}{4} = \frac{1}{B}$.

Generalizând, pentru atomul de H, scriem: $\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ cu $n = m + 1, m + 2, \dots$. Măsurători ulterioare mai exacte au stabilit că există o structură fină ce cuprinde singleți, dubleți, tripleți,.... (multipleți). Pentru $m=1$ se obține seria Lyman în U.V. Pentru $m=2$ – seria Balmer în vizibil. Pentru $m=3, 4, 5$ – seriile Paschen, Brackett, Phundt, în IR. Doar seria Lyman este de singleți, celelalte sunt multipleți. O serie spectrală se obține pentru un m dat și mai mulți n ($>m$). Se va vedea mai jos că m reprezintă nivelul final energetic în care se află atomul iar n – nivelul inițial energetic, a.î. atomul se dezexcită dintr-o stare energetică superioară într-una inferioară.

Postulatele lui Bohr

Niels Bohr a reușit să evalueze calitativ și cantitativ spectrele atomilor hidrogenoizi, calculând teoretic energiile nivelelor electronice și constanta empirică Rydberg, însă pentru aceasta a trebuit să introducă două postulate (de fapt 3 după cum vom vedea mai jos..).

Primul postulat al lui Bohr (numit *postulatul orbitelor staționare*) afirmă că atomul se poate găsi doar în anumite stări energetice, bine determinate, numite stări staționare, în care atomul nici nu absoarbe nici nu cedează energie. Valorile energiilor în care se poate afla un atom funcție de nivelele pe care se află electronul/electronii au un spectru discontinuu adică formează un șir discontinuu, discret. În general, o mărime fizică ce nu poate lua decât anumite valori, distincte, având un spectru discret, se numește *cuantificată*. Primul postulat al lui Bohr admite deci că energia atomului este cuantificată, stratificarea valorilor energetice formând așa-numitele nivele de energie. Sprijinul experimental al teoriei lui Bohr se găsește în *experiențele lui Franck și Hertz* care demonstau clar discontinuitatea nivelelor de energie. Acest postulat este în contradicție cu electrodinamica clasică conform căreia electronul aflat în mișcare accelerată trebuie să emită radiație în spectru continuu, raza orbitei ar trebui să varieze continuu și electronul ar trebui să se apropie în spirală, de nucleu (aceasta ar conduce la un atom instabil). Cerințele electrodinamicii clasice își pierd astfel valabilitatea în cazul atomului (în care electronul se află într-o stare legată).

Al doilea postulat al lui Bohr (numit *postulatul frecvențelor*) afirmă că atomul poate absoarbe sau emite energie, sub formă de radiație, doar trecând dintr-o stare staționară în alta, electronii trecând astfel de pe un nivel energetic pe altul. Radiația emisă sau absorbită este strict monocromatică iar energia $h\nu$ a fotonului emis este egală cu diferența dintre energiile celor două nivele, respectiv celor două stări staționare între care a avut loc tranziția: $\hbar\omega = h\nu = E_n - E_m$.

Dacă energia finală este mai mare decât energia inițială atunci fotonul este absorbit ($n > m$, întrucât nivelul cel mai depărtat de nucleu are energia cea mai mare și saltul electronului este de pe m pe n), iar dacă energia finală este mai mică decât cea inițială, fotonul este emis (nivelul energetic final este mai coborât decât cel inițial, $n > m$ dar saltul electronului este de pe n pe m).

Pentru a nu apărea confuzii rezumăm astfel relația de mai sus ($h\nu > 0$ obligatoriu):

$$\begin{cases} h\nu_{i \rightarrow f} = E_f - E_i \\ h\nu_{i \rightarrow f} = E_i - E_f \end{cases} \text{ sau } \begin{cases} h\nu_{m < n} = E_n - E_m, \text{ absorbtie} \\ h\nu_{n > m} = E_n - E_m, \text{ emisie} \end{cases}$$

În ambele cazuri $n > m \leftrightarrow 0 > E_n > E_m$ dar saltul electronului de pe nivelul inițial pe cel final este cuprins în notația pentru frecvență: primul indice este nivelul inițial iar al doilea cel final.

Relația anterioară se mai scrie: $\nu = \frac{E_n - E_m}{h}$ sau $\tilde{\nu} = \lambda^{-1} = \frac{\nu}{c} = \frac{E_n - E_m}{hc} = T_m - T_n$ unde $T_n = -E_n/hc$ este

termenul spectral (valoarea sa este pozitivă, întrucât energiile E_n sunt toate negative prin convenție).

Rezultă: $T_n = \frac{R}{n^2} = -\frac{E_n}{hc} \rightarrow E_n = -\frac{hcR}{n^2}$.

Postulatul al doilea al lui Bohr explică spectrul discret (de linii) al atomilor, radiația emisă fiind monocromatică. De fapt, mai exact, liniile au o *lărgime naturală*, existând o abatere foarte mică de la frecvențele spectrului (multipleți), datorită despicării nivelelor energetice provocată de existența spinului electronic, explicație apărută însă mult mai târziu. Acest postulat (precum și principiul de combinare Ritz) este în contradicție fizica clasică conform căreia liniile spectrale ar trebui să fie formate dintr-o frecvență fundamentală și mai multe armonici, cu frecvențe egale cu multipli ai primeia (armonicile).

În modelul său Bohr presupune că traiectoria în cazul atomilor hidrogenoizi este un cerc. Egalitatea dintre forța centrifugă și cea centripetă, coulombiană, impusă de stabilitatea orbitei, se scrie:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{kZe^2}{r^2}$$

Întru-cât sunt două necunoscute, r și v , este necesară o a doua relație. Pentru aceasta, la postulatul frecvențelor Bohr adaugă un alt 3-lea postulat, numit *postulat de cuantificare*, care generalizează ipoteza stărilor cuantice ale oscilatorului armonic liniar. Relația matematică a acestui postulat este: $E_n/\nu = nh$, cu $n=1,2,3, \dots$ Bohr a aplicat această relație la studiul oscilatorului armonic liniar cu un grad de libertate. În spațiul fazelor punctele (q, p) formează o elipsă, în cazul oscilatorului armonic liniar: energia oscilatorului se scrie $E = \frac{p^2}{2m} + \frac{kq^2}{2} \rightarrow \frac{p^2}{2mE} + \frac{q^2}{2E/k} = 1$ care e o elipsă cu semiaxele mare și mică $a = \sqrt{2E/k}$ și $b = \sqrt{2mE}$. Aria figurii din spațiul fazelor va fi $A = \oint pdq = \pi ab$. Înlocuind a și b și ținând cont că $k = m\omega^2$, rezultă: $A = 2\pi E \sqrt{m/k} = \frac{2\pi E}{\omega} = \frac{E}{\nu} = nh$, cu $n=1,2,3, \dots$ În concluzie, se obține *condiția de cuantificare* pentru un sistem cu 1 grad de libertate: $\oint pdq = nh$.

Raportul E_n/ν are dimensiunile: *energie x timp*, adică ale *acțiunii*. Formularea postulatului de cuantificare se va enunța astfel: „pentru orice sistem atomic trebuie ca acțiunea să fie un multiplu întreg al constantei lui Planck (h)”. Acțiunea pentru întreaga orbită electronică este chiar aria orbitei din planul fazelor și, pentru mai multe grade de libertate vom avea mai multe condiții de cuantificare (respectiv numere cuantice):

$$\oint p_i dq_i = n_i h \text{ cu } i = 1, 2, 3, \dots, f$$

Numărul n_i este un număr întreg, p_i este impulsul generalizat asociat coordonatei generalizate q_i (pentru gradul de libertate i asociat). Pentru f grade de libertate vom avea f coordonate generalizate și f numere cuantice n .

Deducerea energiilor nivelelor în modelul Bohr

Pentru atomul hidrogenoid, folosim relația dedusă experimental, $\tilde{\nu}_{mn} = \frac{\nu_{mn}}{c} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = T_n - T_m$. Întrucât $h\nu_{mn} = E_m - E_n$ rezultă: $E_m - E_n = hcR \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$ și, până la o constantă (care se poate stabili pentru $n \rightarrow \infty$ ca fiind $E = 0 + \text{const} = 0$), se poate găsi: $E_n = -hcR \frac{1}{n^2}$ sau, echivalent: $T_n = -\frac{E_n}{hc} = \frac{R}{n^2}$.

$$\begin{cases} E = E_c + E_p = \frac{m_0 v^2}{2} - \frac{kZe^2}{r} \rightarrow E = -E_c = \frac{E_p}{2} \\ \frac{m_0 v^2}{r} = \frac{kZe^2}{r^2} \end{cases}$$

Observăm că $E_p = -2E_c$ și $E = -E_c$ rezultat care este în concordanță cu teorema virialului din mecanică referitoare la stările staționare.

Deducem că: $v^2 = \frac{2hcR}{m_0} \frac{1}{n^2} = \frac{v_1^2}{n^2}$ și $r = \frac{kZe^2}{2hcR} n^2 = r_1 n^2$, unde $v_1^2 = \frac{2hcR}{m_0}$ și $r_1 = \frac{kZe^2}{2hcR}$.

Bohr a presupus că orbita electronului în atomul de H este circulară și are un singur grad de libertate: $q = \varphi$ (unghiul la centru, în coordonate polare), variind de la 0 la 2π ; condiția de cuantificare devine:

$$p_\varphi \int_0^{2\pi} d\varphi = nh \rightarrow mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

În această egalitate am ținut cont de calculele din cadrul mecanicii analitice referitoare la câmpul central conservativ și anume de faptul că: $p_\varphi = mr^2\dot{\varphi} = L = \text{const.}$, în care L este momentul cinetic orbital al mișcării. Deci pentru orbita circulară momentul cinetic este o constantă și diversele orbite posibile vor avea valori discrete ale momentului cinetic: $L = n\hbar$. Rezultă:

$$m_0vr = n\hbar \rightarrow m_0 \left(\frac{2hcR}{m_0} \right)^{1/2} \frac{kZe^2}{2hcR} n = n\hbar \rightarrow R = \frac{2\pi m_0 (kZe^2)^2}{ch^3}$$

Mai rezultă: $r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{m_0 kZe^2} = \frac{n^2}{Z} r_0$ și $v_n = \frac{2\pi kZe^2}{nh} = \frac{Zv_0}{n}$. Iar pentru energie obținem:

$$E_n = -E_c = -\frac{m_0}{2} \left(\frac{kZe^2}{\hbar n} \right)^2 = -\frac{m_0 (kZe^2)^2}{2n^2 \hbar^2}$$

Pentru a nu depinde de numărul atomic Z , constanta Rydberg pentru atomul de hydrogen o notăm cu $R_H = R/Z^2$ și formula tranzițiilor energetice pentru atomul hidrogenoid devine: $\nu_{mn} = Z^2 c R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$.

Deschidem aici o paranteză. Se poate găsi și pe altă cale relația de cuantificare a momentului cinetic. Plecând de la undele de Broglie asociate și considerând unda asociată electronului ca staționară, rezultă că lungimea orbitei (ca și la vibrațiile sonore dintr-o coardă, de exemplu) este un număr întreg de lungimi de undă. Deci: $2\pi r = n\lambda$ în care înlocuim relația lui de Broglie, $\lambda = h/mv$ și rezultă: $mvr = nh/2\pi$, care este tocmai condiția de cuantificare Bohr.

Undele de materie ale lui de Broglie au apărut însă mult mai târziu și nu au constituit calea urmată de Bohr. Ne putem pune întrebarea: cele două frecvențe, $\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{v_0}{2\pi r}$ și $\nu = \frac{v}{\lambda}$ cu $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{2\pi r}{n}$ asociate mișcării de rotație a electronului respectiv undei asociate de Broglie au aceeași semnificație? Putem să fixăm raza orbitei și să atribuim acestei orbite mai multe lungimi de undă funcție de numărul întreg n ? Dacă λ e variabil și viteza v , frecvența ν sunt variabile. Răspunsul este "da" doar la prima întrebare. Calculele arată că există o singură interpretare:

$$n\lambda_n = \frac{v_n}{\nu_n} = \frac{2\pi v_n r_n}{v_n} = 2\pi r_n \text{ și } \lambda_n = \frac{h}{m_0 v_n} \text{ cu } n = 1, 2, 3 \dots$$

Pentru $n = 1$ (prima orbită), $\lambda_1 = 2\pi r_1$, cu $\lambda_1 = \lambda_0$, $v_1 = v_0$ și $r_1 = r_0$. Rezultă: $m_0 v_n r_n = \frac{h}{\lambda_n} \frac{n\lambda_n}{2\pi} = n\hbar$. Câteva calcule care vin în sprijinul afirmațiilor de mai sus. Vom renunța temporar la indicele $n = 1, 2, 3 \dots$

$$\begin{aligned} r &= \frac{Zke^2}{m_0} \frac{1}{v^2} = \frac{k_1}{v^2} = \frac{k_1}{(2\pi v r)^2} = \frac{k_2}{v^2 r^2} = \left(\frac{k_2}{v^2} \right)^{1/3} \text{ sau } v^2 = \frac{k_2}{r^3} \\ v^2 &= \frac{k_1}{r} = \frac{k_1 v^{2/3}}{k_2^{1/3}} = 4\pi^2 (k_2 v)^{2/3} \rightarrow v = 2\pi (k_2 v)^{1/3} \text{ sau } v = \frac{1}{k_2} \frac{v^3}{(2\pi)^3} = \frac{v^3}{2\pi k_1} \\ E_c &= \frac{m_0 v^2}{2} = \frac{m_0}{2} (2\pi k_1 v)^{2/3} = -E = hcR \frac{1}{n^2} \Rightarrow v = \left(\frac{2hcR}{m_0} \right)^{3/2} \frac{1}{2\pi k_1 n^3} \\ E_c &= \frac{m_0 v^2}{2} = \frac{1}{2} \frac{h^2}{m_0 \lambda^2} = \frac{n^2 h^2 v^2}{2 m_0 v^2} = \frac{n^2 h^2 v^2}{4 E_c} = \frac{nhv}{2} = -E = hcR \frac{1}{n^2} \Rightarrow v = \frac{2cR}{n^3} = \frac{v_1}{n^3} \end{aligned}$$

Din ultimele două formule pentru frecvența ν rezultă: $R = \frac{m_0^3 2\pi^2 k_1^2}{h^3 c} = \frac{m_0 2\pi^2 k^2 Z^2 e^4}{h^3 c}$.

Precizăm că, fără a folosi relația lui de Broglie, ci doar relația de cuantificare $E = nhv$, Bohr putea deduce nivele energetice ale atomului hidrogenoid, respectiv formula constantei Rydberg, numai urmând calcule similare cu cele de mai sus. Diferența față de calculul folosind relația de Broglie $\lambda = h/p$ este factorul 2 din relația $v = 2cR/n^3$.

Mai rezultă: $v = \frac{v_0}{n^3}$, $r = \left(\frac{k_2}{v_0^2} \right)^{1/3} n^2 = r_0 n^2$ deoarece $\frac{k_2}{v_0^2} = \frac{k_1}{4\pi^2} \frac{4\pi^2 r_0^2}{v_0^2} = r_0 v_0^2 \frac{r_0^2}{v_0^2} = r_0^3$.

$$v = 2\pi r \nu = \frac{2\pi r_0 n^2 v_0}{n^3} = \frac{v_0}{n}, \quad n\lambda = \frac{v}{\nu} = \frac{v_0}{n} \frac{n^3}{v_0} = \lambda_0 n^2 \rightarrow \lambda = n\lambda_0 \text{ și cum } \lambda_0 = 2\pi r_0 = 2\pi \frac{r}{n^2} \rightarrow n\lambda = 2\pi r.$$

Putem afla de exemplu: $\lambda_0 = 2\pi \left(\frac{k_1/4\pi^2}{4c^2 R^2} \right)^{1/3} = \frac{h^2}{2\pi m_0^2 k_1}$. Etc.

Se vede simplu că mărimile cu indicele zero sunt tocmai mărimile corespunzătoare orbitei numărul 1, cea mai apropiată de nucleu. Cu cât "n" crește, cu atât raza crește ($\sim n^2$), frecvența scade ($\sim 1/n^3$), viteza scade ($\sim 1/n$), lungimea de undă crește ($\sim n$).

Energia fotonului emis, conform postulatului 2 al lui Bohr, va fi $h\nu_{mn} = hcR \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = h \frac{mv_m - mv_n}{2}$. Pentru numere n și m = n+1 foarte mari, putem aproxima $v_m = v_n = 2cR/n^3$ și avem: $\nu_{n+1,n} = \nu_n/2$. Pentru nivelele superioare n+2, n+3, n+4... se obțin frecvențele $\nu_n, \frac{3\nu_n}{2}, 2\nu_n...$ În schimb, folosind postulatul de cuantificare $E = nh\nu$, se obține același lucru: $\nu_{n+1,n} = cR/n^3$.

Este posibil ca N. Bohr să fi folosit *principiul de corespondență*, conform căruia legile clasice provin din aplicarea la limită a conceptelor cuantice conforme cu noile postulate introduse pentru descrierea stărilor legate a electronilor în atom. Folosind rezultatele fizicii clasice pentru nivelele foarte îndepărtate de nucleu (n foarte mare), acestea fiind foarte apropiate, la limită cu spectrul continuu, vom avea:

$$\nu_{mn} = cR \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = cR \frac{(m-n)(m+n)}{(mn)^2}$$

Cea mai mică frecvență a unui foton ce poate fi emis pentru nivelele foarte îndepărtate de nucleu va fi la dezexcitarea atomului de pe nivelul m=n+1 pe nivelul n, atunci:

$$\nu_{n+1 \rightarrow n} = \nu_0 = cR \frac{1(2n+1)}{n^4 + n^2 + 2n^3} = cR \frac{2 + 1/n}{n^3(1 + 1/n^2 + 2/n)} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \frac{2cR}{n^3}$$

Deducem că, pentru dezexcitarea atomului de pe nivele superioare (m+2, m+3, ...) pe nivelul (n) inferior, conform rezultatelor din teoria clasică, vom avea armonicile: $2\nu_0, 3\nu_0, \dots$ În teoria clasică Maxwell-Lorentz frecvența radiației emise este egală cu frecvența de rotație circulară a electronului și de asemenea sunt emise și armonicile respective. Pentru nivele foarte îndepărtate frecvența de emisie devine egală cu cea clasică: $\nu_{mn} = \nu_{cls} = \frac{v}{2\pi r}$, când $n \rightarrow \infty$. Tot în cadrul limitei clasice a energiilor atomului foarte excitat, putem scrie următoarele relații: $v/2\pi r = \nu$, unde viteza și raza pentru nivelul îndepărtat (n) se vor exprima din relațiile: $v^2 = -2E_n/m_0$ și $r = -kZe^2/2E_n = -Ze_0^2/2E_n$ (folosim pentru electron prescurtarea numită *sarcină redusă* $e_0^2 = ke^2 = e^2/4\pi\epsilon_0$). Obținem din $\nu = \frac{v}{2\pi r}$: $\nu^2 = \frac{-1}{4\pi^2} \frac{2E_n}{m_0} \frac{4E_n^2}{Z^2 e_0^4} = \frac{-2E_n^3}{m_0 \pi^2 Z^2 e_0^4}$, care egalată cu $\nu_0^2 = \left(\frac{2cR}{n^3} \right)^2$ conduce la: $R = \frac{-n^3 E_n^{3/2}}{\sqrt{2m_0 c \pi Z e_0^2}} = -\frac{n^2 E_n}{hc}$. Ultima egalitate provine din expresia scrisă anterior, $E_n = -hcR \frac{1}{n^2}$.

Obținem în final relația pentru energia nivelului și constanta Rydberg pentru atomul hidrogenoid:

$$E_n = -\frac{m_0 Z^2 e_0^4}{2n^2 \hbar^2}$$

Iar pentru R se obține $R = \frac{m_0 Z^2 e_0^4}{4\pi \hbar^3 c}$. Scoțând numărul atomic din constanta Rydberg, formula lui Rydberg pentru tranziții se modifică astfel: $\tilde{\nu}_{mn} = \frac{\nu_{mn}}{c} = Z^2 R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$ în care:

$$R_H = \frac{m_0 e_0^4}{4\pi \hbar^3 c} = \frac{2m_0 \pi^2 e_0^4}{h^3 c} = \frac{m_0 e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c}$$

Relațiile $v^2 = -2E_n/m_0$ și $r = Ze_0^2/2E_n$ dau acum: $\nu_n = \frac{Ze_0^2}{n\hbar} = \frac{Zv_0}{n}$ și $r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{m_0 Ze_0^2} = \frac{n^2}{Z} r_0$. Făcând produsul acestor doi termeni rezultă: $m_0 \nu_n r_n = nm_0 v_0 r_0 = n\hbar$. Putem închide aici paranteza făcută.

Am obținut raza orbitei și viteza electronului: $r_n = \frac{n^2}{Z} r_0 = n^2 r_1$ unde r_1 - raza primei orbite electronice (pentru n = 1) în atomul hidrogenoid (*orbită Bohr*), iar r_0 este raza primei orbite Bohr în cazul atomului de Hidrogen (n = 1 și Z = 1). Expresia razei r_0 , dacă înlocuim constanta k, este: $r_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m_0} = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m_0 \pi} \cong 0,529\text{\AA}$.

Iar viteza electronului: $\nu_n = \frac{Z}{n} v_0 = \frac{v_1}{n}$ unde v_1 este viteza electronului pentru n = 1 în cazul atomului hidrogenoid, iar v_0 este viteza pentru n = 1 și Z = 1 (hidrogen). Înlocuind constanta k în expresia obținem pentru expresia lui v_0 (viteza electronului pe prima orbită Bohr în atomul de Hidrogen): $v_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} = \frac{e^2}{2\epsilon_0 \hbar}$.

Energia fotonului emis la tranziția de pe orbita n pe orbita m (n>m) va fi:

$$h\nu = E_n - E_m = \frac{2m_0(\pi k Z e^2)^2}{h^2} \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$

De aici se scoate numărul de undă λ^{-1} : $\lambda^{-1} = \frac{\nu}{c} = \frac{2m_0(\pi k Z e^2)^2}{h^2} \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right]$ în care notăm cu $R = \frac{2m_0(\pi k e^2)^2}{h^3 c}$ și obținem: $\tilde{\nu} = \lambda^{-1} = Z^2 R \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right]$

Pentru $Z = 1$ se obține relația obținută pe cale experimentală de către Balmer ($m = 2$), precum și celelalte relații cunoscute (Lyman, Paschen, Bracket, etc, pentru $m = 1, 3, 4$, etc).

În starea fundamentală a hidrogenului nu se poate obține decât seria Lyman ($m = 1$), celelalte linii spectrale se pot obține doar în starea excitată (notată H^*).