

Ćwiczenie 33

Pomiar widm emisyjnych He, Na, Hg, Cd oraz Zn

33.1. Zasada ćwiczenia

W ćwiczeniu mierzone są widma emisyjne atomów helu (He), sodu (Na), rtęci (Hg), kadmu (Cd) i cynku (Zn). Pomiar widma helu służy do kalibracji spektroskopu. W mierzonych widmach Na, Hg, Cd i Zn należy zidentyfikować obserwowane linie widmowe. Pomiar linii D atomu sodu (dublet) pozwala na wyznaczenie wielkości rozszczepienia poziomów struktury subtelnej Na.

33.2. Wiadomości teoretyczne

Światło monochromatyczne o długości fali λ padające na siatkę dyfrakcyjną o stałej siatki d ulega dyfrakcji i interferencji. Po zogniskowaniu światła przechodzącego przez siatkę dyfrakcyjną obserwuje się szereg maksimum w natężeniu obserwowanego światła, których położenie kątowe opisuje wzór:

$$\sin \alpha = \frac{n\lambda}{d}, \quad (33.1)$$

gdzie: α – kąt między kierunkiem promienia padającego na siatkę, a kierunkiem promienia ugiętego; $n=1,2,3,\dots$ - rząd widma.

Mechanizm promieniowania lampy wyładowczej jest następujący. Atomy gazu znajdującego się w lampie są wzbudzone w wyniku zderzeń z elektronami. Wzbudzony atom wracając do swojego pierwotnego stanu wypromieniowuje energię równą różnicy energii pomiędzy energią stanu wzbudzonego E_1 , a energią stanu pierwotnego E_0 :

$$h\nu = E_1 - E_0, \quad (33.2)$$

gdzie ν jest częstotliwością wysyłanego promieniowania, zaś h jest stałą Plancka.

Atomy metali alkalicznych do których należy między innymi sód (Na) charakteryzują się niską energią jonizacji (energia jonizacji dla Na wynosi 5,14 eV). Energia potrzebna do oderwania drugiego elektronu jest już bardzo duża (dla Na wynosi ona 47,3 eV). Oznacza to iż elektron walencyjny znajduje się w stosunkowo dużej odległości r od jądra. Porusza się on w polu elektrostatycznym ładunku jądra $+Ze$, które w znacznej części ekranowane jest przez $Z - 1$ elektronów wewnętrznych. Jeżeli

elektron porusza się w dużych odległościach od jądra zagadnienie to sprowadza się do zagadnienia atomu jednoelektronowego. Jednak im bliżej jądra tym mniejszy jest efekt ekranowania ładunku jądra, można więc zapisać pewien efektywny potencjał zależny od położenia elektronu walencyjnego:

$$V(r) = -\frac{e^2 Z_{ef}(r)}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (33.3)$$

gdzie e jest ładunkiem elektronu, natomiast $Z_{ef}(r)$ "efektywną" liczbą atomową zależną od położenia r elektronu walencyjnego.

Energie poziomów elektronowych w Na są podobne do energii poziomów wodoru (H) z usuniętą degeneracją orbitalnego momentu pędu:

$$E_{nl} = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n_{ef}^2}, \quad (33.4)$$

gdzie m_e jest masą elektronu, e jest ładunkiem elementarnym, natomiast n_{ef} jest efektywną główną liczbą kwantową, $n_{ef} = n - \mu_{nl}$; μ_{nl} jest defektem kwantowym odpowiadającym liczbom n i l . Wówczas otrzymujemy:

$$E_{nl} = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{(n - \mu_{nl})^2}, \quad (33.5)$$

Defekt kwantowy nieznacznie zależy od n i maleje wraz ze wzrostem l , jak pokazano w tabelce:

Tabela 33.1. Wartości defektu kwantowego μ_{nl} w Na dla liczb kwantowych n i l (F. Richtmyer et al., Introduction to Modern Physics, McGraw-Hill, New York 1969).

Stan	$n = 3$	4	5	6	7	8
$l = 0$	1,373	1,357	1,352	1,349	1,348	1,351
1	0,883	0,867	0,862	0,859	0,858	0,857
2	0,010	0,011	0,013	0,011	0,009	0,013
3	-	0,000	-0,001	-0,008	-0,012	-0,015

Oddziaływanie spinu \vec{S} elektronu z jego orbitalnym momentem pędu usuwa degenerację całkowitego momentu pędu:

$$j = \left| l + \frac{1}{2} \right| \dots \left| l - \frac{1}{2} \right|, \quad (33.6)$$

gdzie l jest orbitalnym momentem pędu zewnętrznego elektronu.

Stosując rachunek zaburzeń:

$$H = \xi(r) \vec{S} \cdot \vec{l} \quad (33.7)$$

(gdzie H to hamiltonian sprzężenia spin-orbita, a ξ jest stałą sprzężenia spin-orbita), otrzymujemy wzór (33.5) w nowej postaci:

$$E_{nlj} = E_{nl} + \frac{1}{2}hc\xi(j(j+1) - S(S+1) - l(l+1)), \quad (33.8)$$

Energia sprzężenia spin-orbita wyraża się następującym wzorem

$$E_{so} = \frac{1}{2}hc\xi(j(j+1) - S(S+1) - l(l+1)). \quad (33.9)$$

Widma dwuelektronowe.

Hamiltonian (w postaci nierelatywistycznej) dla dwóch elektronów (1) i (2) w atomie He wygląda następująco:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{2e^2}{|\vec{r}_1|} - \frac{2e^2}{|\vec{r}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}, \quad (33.10)$$

gdzie m i e to masa i ładunek elementarny elektronu,

$$\Delta_i = \frac{d^2}{dx_i^2} + \frac{d^2}{dy_i^2} + \frac{d^2}{dz_i^2} \quad (33.11)$$

jest operatorem Laplace'a, a \vec{r}_i jest położeniem i -tego elektronu. Energia oddziaływania spin-orbita

$$E_{so} \propto Z^4 \quad (33.12)$$

jest niewielka dla helu z uwagi na małą liczbę atomową ($Z=2$), dlatego jej wkład został pominięty w obecnych rozważaniach.

Jeżeli pominiemy także człon związany z oddziaływaniem wzajemnym elektronów

$$\frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (33.13)$$

wówczas wartości własne operatora hamiltona są identyczne jak dla atomu wodoru:

$$E_{nm}^0 = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon^2 \hbar^2} \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (33.14)$$

$n_1, n_2 = 1, 2, 3, \dots$

Ponieważ prawdopodobieństwo jednoczesnego wzbudzenia dwóch elektronów jest znacznie mniejsze niż wzbudzenie pojedynczego elektronu energie poziomów elektronowych można zapisać następująco:

$$E_{nm}^0 = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon^2 \hbar^2} \left(1 + \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (33.15)$$

$n_2 = 1, 2.$

Człon oddziaływania elektron-elektron (33.13) w hamiltonianie (33.10) usuwa degenerację momentu pędu w atomie wodoru oraz degenerację oddziaływania wymiennego. Rozważmy teraz wpływ tego członu. Poprawka pierwszego rzędu dla energii wynosi:

$$E_{nl\pm}^1 = \left\langle \phi_{nl\alpha}^{\pm} \left| \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right| \phi_{nl\alpha}^{\pm} \right\rangle = C_{nl} \pm A_{nl}, \quad (33.16)$$

gdzie $\phi_{nl\alpha}^{\pm}$ są niezaburzonymi funkcjami falowymi dwóch cząstek (ϕ^+ - funkcja symetryczna; ϕ^- - funkcja antysymetryczna), l jest orbitalnym momentem pędu, zaś α jest zbiorem innych liczb kwantowych.

W rozważanym przypadku orbitalny moment pędu pojedynczego elektronu l jest równy całkowitemu orbitalnemu momentowi pędu L dwóch elektronów, ponieważ rozważane jest wzbudzenie jednego elektronu, podczas gdy drugi elektron pozostaje w stanie podstawowym ($l = 0$). C_{nl} oraz A_{nl} to odpowiednio energia oddziaływania kolumbowskiego oraz oddziaływania wymiennego. Mają one wartości dodatnie. Sprzężenie orbitalnego momentu pędu L z całkowitym spinem S powoduje powstanie poziomów singletowych (dla $S = 0$, tzn. ϕ^+), oraz stanów trypletowych (dla $S = 1$, tzn. ϕ^-). Z powodu braku oddziaływania spin-orbita rozszczepienie trypletu jest nieznaczące.

Istnieją następujące reguły wyboru:

$$\Delta S = 0, \quad (33.17)$$

tzn. przejścia między poziomami trypletowymi i singletowymi są zabronione (jest to charakterystyczne dla układów 2-elektronowych o małej liczbie atomowej Z).

Dodatkowo, niezależnie od oddziaływania spin-orbita, zachodzi reguła wyboru dla całkowitego momentu pędu

$$\Delta J = 0, \pm 1. \quad (33.18)$$

Jeżeli oddziaływanie spin-orbita jest niewielkie wówczas zachodzi także reguła

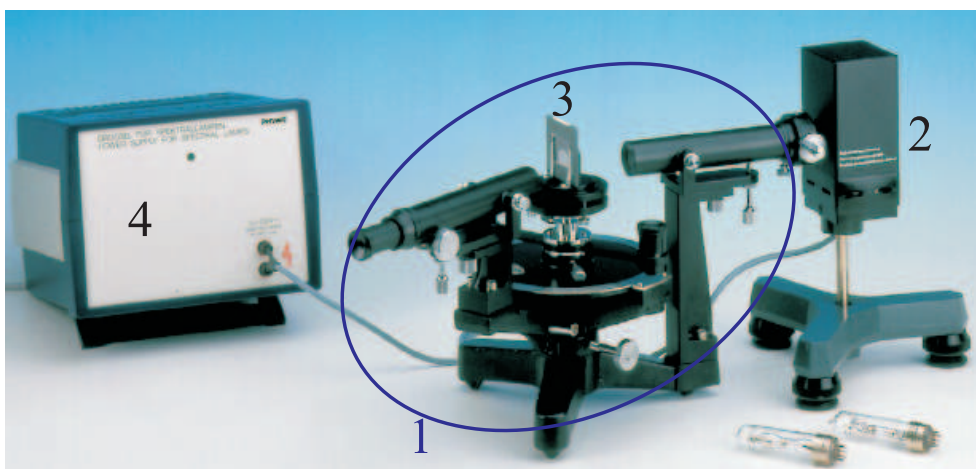
$$\Delta L = 0, \pm 1. \quad (33.19)$$

Atomy Hg, Cd oraz Zn traktujemy także jako układy dwuelektronowe, stąd ich podobieństwo do atomu helu. Są to atomy o większej liczbie atomowej więc oddziaływanie spin-orbita jest tutaj bardziej uwydatnione, a także rozszczepienie trypletu jest znacznie większe. Reguła wyboru (33.17) w tym przypadku nie zachodzi.

33.3. Aparatura pomiarowa

Stosowana w ćwiczeniu aparatura pomiarowa jest pokazana na rys. 33.1.

1. spektroskop;
2. źródło światła;
3. siatka dyfrakcyjna;
4. zasilacz.



Rysunek 33.1. Układ doświadczalny do pomiaru widm emisyjnych.

33.4. Zadania

1. Kalibracja spektrometru na podstawie widma helu. Wykreślić zależność $\sin \alpha = f(\lambda)$ dla $n = 1$. Wyznaczyć stałą siatki dyfrakcyjnej.
2. Wyznaczyć długości fali λ linii widmowych w widmie pierwszego rzędu atomu sodu i zidentyfikować te przejścia. Wyznaczyć teoretycznie energie tych przejść.
3. Określić wielkość rozszczepienia struktury subtelnej dla linii D atomu sodu. Obliczyć wartość stałej rozszczepienia spin-orbita ξ .
4. Wyznaczyć długości fali λ najbardziej intensywnych linii widmowych w widmach Hg, Cd i Zn, oraz zidentyfikować przejścia odpowiadające tym liniom.

33.5. Przebieg pomiarów i opracowanie wyników

Przed przystąpieniem do pomiarów należy upewnić się, że siatka dyfrakcyjna jest ustawiona prostopadle do wiązki światła padającego. Źródło światła należy ustawić względem lunetki ogniskującej światło na siatce dyfrakcyjnej w taki sposób aby natężenie światła padającego na siatkę było maksymalne. Spektroskop posiada skalę kątową z działkami co $0,5^\circ$, oraz noniusz, który umożliwia pomiar kąta z dokładnością do jednej minuty kątowej.

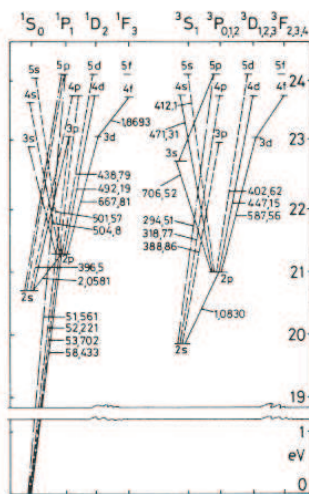
Używane lampy emitujące promieniowanie uzyskują pełną moc emisyjną po około 5 minutach od ich włączenia. Wymieniając lampę nie należy jej dotykać bezpośrednio po wyłączeniu. Cierpliwie poczekać aż jej temperatura obniży się. Obudowa lampy powinna być tak założona aby umożliwić swobodną cyrkulację powietrza przez szczeliny wentylacyjne.

ad 1. Wyznaczanie stałej siatki dyfrakcyjnej.

Stałą siatki dyfrakcyjnej obliczamy ze wzoru (33.1). Do wyznaczenia stałej wykorzystuje się pomiary położenia kątowych linii widmowych helu o znanych długościach fal (tabela 33.2), (rys.33.2). Wyznaczamy położenia linii zaznaczonych pogrubioną czcionką.

Tabela 33.2. Widmo helu.

Kolor	$\lambda[nm]$	Przejście	Względne natężenie
czerwony	706,5	$3^3S \rightarrow 2^3P$	5
czerwony	667,8	$3^1D \rightarrow 2^1P$	6
czerwony	656,0	He II	4-6
żółty	587,6	$3^3D \rightarrow 2^3P$	10
zielony	504,8	$4^1S \rightarrow 2^1P$	2
zielony	492,2	$4^1D \rightarrow 2^1P$	4
niebieski	471,3	$4^3S \rightarrow 2^3P$	3
niebieski	447,1	$4^3D \rightarrow 2^3P$	6
niebieski	438,8	$5^1D \rightarrow 2^1P$	3
fioletowy	414,4	$6^1D \rightarrow 2^1P$	2
fioletowy	412,1	$5^3S \rightarrow 2^3P$	3
fioletowy	402,6	$5^3D \rightarrow 2^3P$	5
fioletowy	396,5	$4^1P \rightarrow 2^1S$	4
fioletowy	388,9	$3^3P \rightarrow 2^3S$	10



Rysunek 33.2. Widmo atomu helu (wartości długości fali λ podano w [nm]).

- ad 2. Należy zamienić lampę helową na lampę sodową. Odczytać położenia kilku najbardziej intensywnych linii w widmie sodu. Obliczyć długości fal λ obserwowanych linii na podstawie wzoru (33.1). Zidentyfikować obserwowane przejścia między poziomami atomami sodu na podstawie rysunku 33.3. Na podstawie wzoru (33.5) obliczyć teoretyczne wartości energii obserwowanych przejść.
- ad 3. W widmie drugiego rzędu atomu sodu znaleźć żółtą linię D (dublet). Wyznaczyć różnicę długości fal pomiędzy krótkofalową i długofalową linią D sodu. Różnicę podać także w jednostkach [eV]. Różnica ta określa wielkość rozszczepienia poziomów elektronowych powstałą w wyniku sprzężenia spin-orbita. Obliczyć wartość stałej sprzężenia spin-orbita ξ wykorzystując wzór (33.9) oraz fakt, iż całkowity moment pędu j jest równy $j = l + s$, gdzie spin przyjmuje wartości $s = \pm \frac{1}{2}$.
- ad 4. Zmierzyć widmo Hg, Zn lub Cd (wybrać tylko jeden z atomów) używając takiej samej procedury jak w punkcie ad 2. zidentyfikować obserwowane przejścia na podstawie rysunków 33.4 oraz 33.5.

Podstawowe stałe fizyczne:

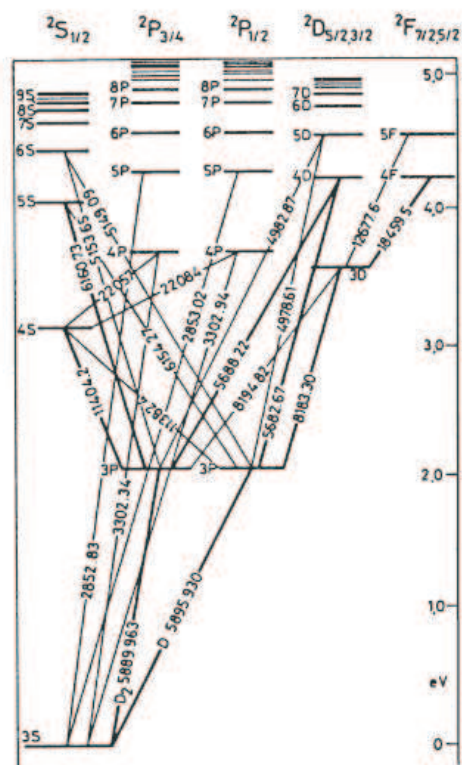
- przenikalność elektryczna próżni $\epsilon_0 = 8,8541878 \cdot 10^{-12} A \cdot s \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}$
prędkość światła w próżni $c = 2,99792458 \cdot 10^8 m \cdot s^{-1}$
ładunek elementarny $e = 1,6021773 \cdot 10^{-19} C$
masa spoczynkowa elektronu $m_e = 9,1093897 \cdot 10^{-31} kg$
stała Planck'a $h = 6,626755 \cdot 10^{-34} J \cdot s$

33.6. Wymagane wiadomości

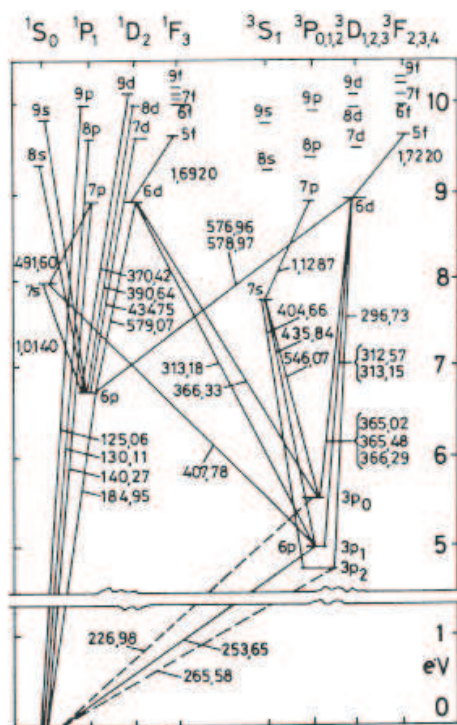
1. Zjawisko dyfrakcji. Siatka dyfrakcyjna.
2. Atomy alkaliczne. Defekt kwantowy. Liczby kwantowe. Sprzężenie spin-orbita.
3. Widma dwuelektronowe. Reguły wyboru. Atom helu.

33.7. Literatura

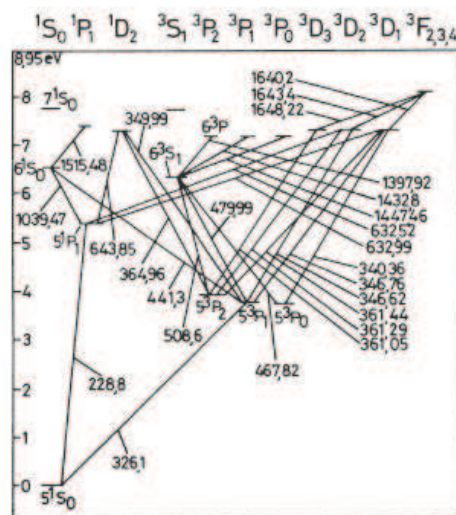
- [1] H. Haken, H.C. Wolf, — Atomy i kwanty, Wprowadzenie do współczesnej spektroskopii atomowej, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1997.
- [2] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker — Podstawy fizyki, t. 5, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2003.



Rysunek 33.3. Widmo atomu sodu (wartości długości fali λ podano w [10^{-10} m]).



Rysunek 33.4. Widmo atomu rtęci (Hg) (wartości długości fali λ podano w [nm]).



Rysunek 33.5. Widmo atomu kadmu (Cd) (wartości długości fali λ podano w [nm]).