

## Ćwiczenie 83

# Spektrometr optyczny

### *Cel ćwiczenia*

Wyznaczenie długości fali widma liniowego par rtęci za pomocą spektrometru z siatką dyfrakcyjną.

### *Wprowadzenie*

Spektrometrią nazywamy dział fizyki doświadczalnej zajmujący się badaniem widm promieniowania emitowanego lub absorbowanego przez badaną substancję.

Klasycznym działem spektroskopii jest spektroskopia optyczna. Jej początkiem było odkrycie rozszczepienia światła białego w pryzmacie dokonane przez Newtona. Badania liniowych widm par pierwiastków zapoczątkowane w XIX stuleciu dostarczyły podstawowego materiału doświadczonego do stworzenia mechaniki kwantowej. W chwili obecnej pojęcie spektroskopii zostało rozszerzone na cały zakres widma fal elektromagnetycznych, jak również na przypadek cząstek innych niż fotony.

Znaczenie spektroskopii w fizyce wynika z faktu, że pomiar widma promieniowania przynosi nam bezpośrednią informację o strukturze poziomów energetycznych atomów, cząsteczek, materii skondensowanej i jąder atomowych. Występowanie widma liniowego świadczy o istnieniu dyskretnych poziomów energetycznych. Zgodnie z postulatem Bohra emisja kwantu o energii  $h\nu$  jest wynikiem przejścia z poziomu o energii wyższej  $E_j$  na niższy poziom  $E_i$

$$E_j - E_i = h\nu. \quad (1)$$

Widma światła widzialnego, podczerwieni i nadfioletu bada się przy użyciu spektrometrów optycznych. Elementem rozszczepiającym wiązkę świetlną w widmo jest siatka dyfrakcyjna lub pryzmat. Zasady działania obydwu elementów optycznych są zupełnie różne, w pryzmacie jest to zależność współczynnika załamania od długości fali, w siatce – zjawisko interferencji światła. Spektrometr z pryzmatem wymaga cechowania przy użyciu widma wzorcowego<sup>1</sup>. Spektrometr z siatką dyfrakcyjną daje pomiar bezwzględny, gdyż pomiar kąta ugięcia wystarcza do wyznaczenia długości fali.

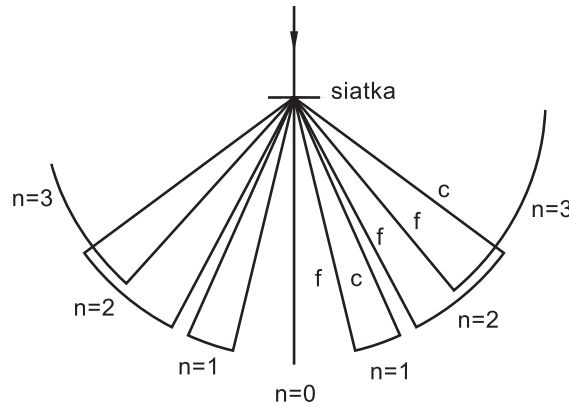
*Siatka dyfrakcyjna* jest płaskorównoległą płytką szklaną z naciętymi na niej bardzo cienkimi, równoległymi do siebie rysami. W wyniku interferencji światła przechodzącego przez prostopadle umieszczoną siatkę otrzymujemy szereg wiązek ugiętych (rys. 1), których kąty odchylenia określa wzór

---

<sup>1</sup> Spektrometr z pryzmatem jest opisany w ćwiczeniu 85 „Poziomy energetyczne atomu wodoru”. Spektrometr ten cechuje się przy użyciu lampy helowej.

$$\sin \alpha = \frac{n\lambda}{d}, \quad (2)$$

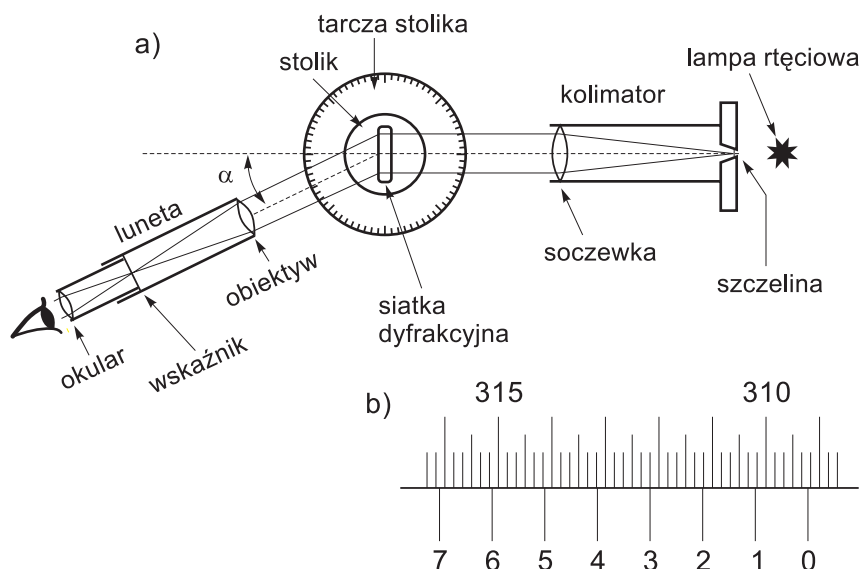
gdzie  $d$  oznacza odległość między szczelinami (tzw. stała siatki), liczba całkowita  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  określa tak zwany rząd widma. Przypadek  $n = 0$  oznacza wiązkę nieodchyloną. Z warunku  $\sin \alpha \leq 1$  wynika, że liczba rzędów widma jest ograniczona związkiem  $n < d/\lambda$ . Rysunek 1 pokazuje sytuację, dla której można zaobserwować pełne – od czerwieni do fioletu – widma pierwszego i drugiego rzędu, ponadto zaobserwować można krótkofalową część widma trzeciego rzędu.



**Rys. 1.** Widma światła białego różnych rzędów w spektroskopie z siatką dyfrakcyjną. Litery c oraz f oznaczają długości fali (czerwień) i krótkofalowe (fiolet) krańce widm

### Literatura

1. Eisberg R., Resnick R.: *Fizyka kwantowa atomów, cząsteczek, ciał stałych, jąder i cząstek elementarnych*. Warszawa, PWN 1983
2. Szczeniowski S.: *Fizyka doświadczalna: Cz. 5: Fizyka atomowa*. Warszawa, PWN 1967
3. Leś Z.: *Wstęp do spektroskopii atomowej*. Warszawa, PWN 1970



**Rys. 2.** a) Schemat spektrometru, b) skala kątowa spektrometru. Rysunek przedstawia położenie noniusza dla  $309^{\circ}13'$

### Aparatura

Spektrometr (rys. 2) składa się z trzech zasadniczych części: kolimatora, lunety i stolika. Badane światło wchodzi przez szczelinę o regulowanej szerokości do rury kolimatora. Szczelina leży w ognisku soczewki znajdującej się na końcu kolimatora, na skutek tego wiązka rozbieżna po przejściu przez soczewkę staje się wiązką o promieniach równoległych. Wiązka ta po załamaniu w pryzmacie albo po ugięciu na siatce dyfrakcyjnej wpada do lunety. Obiektyw lunety wytwarza w swoim ognisku obraz szczeliny, który oglądamy przez okular. W ognisku obiektyw znajduje się wskaźnik w kształcie pionowej rysy, służący do nastawiania lunety na wybraną linię widmową. Luneta może się obrać dookoła osi stolika, kąt obrotu odczytuje się na podziałce kątowej zaopatrzonej w noniusz i lupę. Sama tarcza stolika, na której ustawia się siatkę lub pryzmat, również może obracać się wokół osi.

W ćwiczeniu badamy widmo liniowe światła lampy rtęciowej. Zasadniczą częścią lampy jest kwarcowa bańka z układem elektrod, w której zachodzi wyładowanie. Włączony szeregowo dławik służy do stabilizacji natężenia prądu lampy. Pełną jasność lampa rtęciowa uzyskuje w kilka minut po włączeniu, gdyż dopiero po rozgrzaniu się bańki powstaje w niej właściwe ciśnienie par rtęci.

### Wykonanie ćwiczenia

1. Zapoznanie się ze spektrometrem i przygotowanie do pomiarów:

a) lampę rtęciową zapalamy, włączając przez dławik do sieci 220 V. Lampę ustawiamy tak, by jak najlepiej oświetlała szczelinę spektrometru (odległość rzędu 2 cm);

b) szerokość szczeliny winna wynosi  $0,1 \div 0,2$  mm. Do regulacji szerokości szczeliny służy śruba;

c) siatkę dyfrakcyjną należy ustawić na środku stolika, prostopadle do osi kolimatora. Na siatce powinna być widoczna plama światła z kolimatora (w razie potrzeby zmienić ustawienie lampy);

d) zapoznać się z mechanizmem obrotu lunety. Dla uzyskania swobodnego ruchu aretacyjna poniżej lunety (oznaczona czerwoną plamką) powinna być odkręcona. Lunetę należy obracać, przesuając ręką jej podstawę, a nie okular! Precyzyjną regulację położenia lunety podczas pomiaru umożliwia (po uprzednim dokręceniu śruby aretacyjnej) prostopadle do niej pokrętło, oznaczone plamką czarną;

e) przeprowadzić wstępną obserwację widma przez lunetę. W razie potrzeby zmienić ustawienie przyrządu tak, aby była możliwa obserwacja widm 1 i 2 rzędu z lewej i z prawej strony;

f) w razie potrzeby wykonać regulację ostrości widzenia. Regulację ostrości prążków przeprowadzamy przez wysuwanie tubusa zawierającego wskaźnik. Ostrość widzenia kreski wskaźnika można poprawić przez przesuwanie samego okularu;

g) należy dokładnie zapoznać się z podziałką kątową. Najmniejsza kreska podziałki głównej odpowiada kątowi  $10'$ , użycie noniusza umożliwia teoretycznie pomiar kąta z dokładnością  $10''$  (sekund kątowych). W praktyce wystarczy wykonywać pomiar kąta z dokładnością do  $1'$ , wtedy ze skali noniusza wykorzystujemy tylko te kreski, które są oznaczone cyframi (rys. 3b.). W przeciwieństwie do noniusza suwmiarki, zero noniusza naszego spektrometru znajduje się po prawej stronie.

2. Odczytać dokładnie wartość kąta dla białego prążka odpowiadającego wiązce nieodchylonej. Zero skali kątowej nie musi pokrywać się z kierunkiem wiązki nieodchylonej!

3. Dla wybranej linii odczytać wartość kąta odchylenia w widmie pierwszego rzędu z prawej i lewej strony. Jeżeli wartości obydwu kątów różnią się więcej niż  $10'$ , należy poprawić prostopadłość położenia siatki.

4. Nie zmieniając położenia siatki, wykonywać z dokładnością do  $1'$  pomiary dla najjaśniejszych prążków widma. Pomiary wykonywać dla widm 1 i 2 rzędu, z prawej i lewej strony. Notować przybliżoną barwę prążków.

**Uwaga.** Jasny prążek żółty jest tzw. dubletem złożonym z dwóch blisko położonych linii. Odchylenie każdej linii mierzyć osobno.

### *Opracowanie wyników*

1. Jeżeli dysponujemy wynikami pomiarów z prawej i lewej strony, obliczamy najpierw średni kąt odchylenia. Następnie obliczamy odpowiadającą mu długość fali.

2. Określenie błędu pomiaru  $\Delta\lambda$  jest trudne, gdyż o dokładności pomiaru decyduje nie precyzja odczytu kąta (która jest bardzo duża), lecz błąd systematyczny wynikający z niedoskonałego wyjustowania przyrządu. Za szacunkową wartość błędu można przyjąć średnią różnicę wartości  $\lambda$  uzyskanych z widm 1 i 2 rzędu.

3. Na diagramie poziomów energetycznych atomu rtęci (rys. 4) spróbować odszukać przejścia odpowiadające zmierzonym liniom spektralnym i zapisać symbole początkowego i końcowego poziomu energetycznego.

4. Wyniki pomiarów, obliczeń i identyfikacji linii widmowych umieścić w odpowiedniej tabeli.

## Dodatek. Widmo optyczne rtęci

Najprostsze widmo optyczne ma atomowy wodór (Patrz ćwiczenie 85). Komplikacja widma Hg wynika z faktu że, w przeciwieństwie do wodoru, atom rtęci posiada w sumie 80 elektronów. Celem dodatku jest podanie elementarnego wyjaśnienia obserwowanego w ćwiczeniu widma lampy rtęciowej. (Dokładniejsze omówienie widm atomów wieloelektronowych można znaleźć w podręcznikach [1] ÷ [3]).

### Budowa atomu Hg

Podstawową cechą atomów wieloelektronowych jest podział elektronów na elektrony rdzenia i elektrony walencyjne. Silnie związane z jądrem elektrony rdzenia tworzą zamkniętą, kulistosymetryczną chmurę elektronową, której wypadkowy spin i moment orbitalny jest równy zeru. Przejścia elektronowe w podpowłokach rdzenia powodują powstanie liniowych widm rentgenowskich (badane w ćw. 93 „Fluorescencja rentgenowska”).

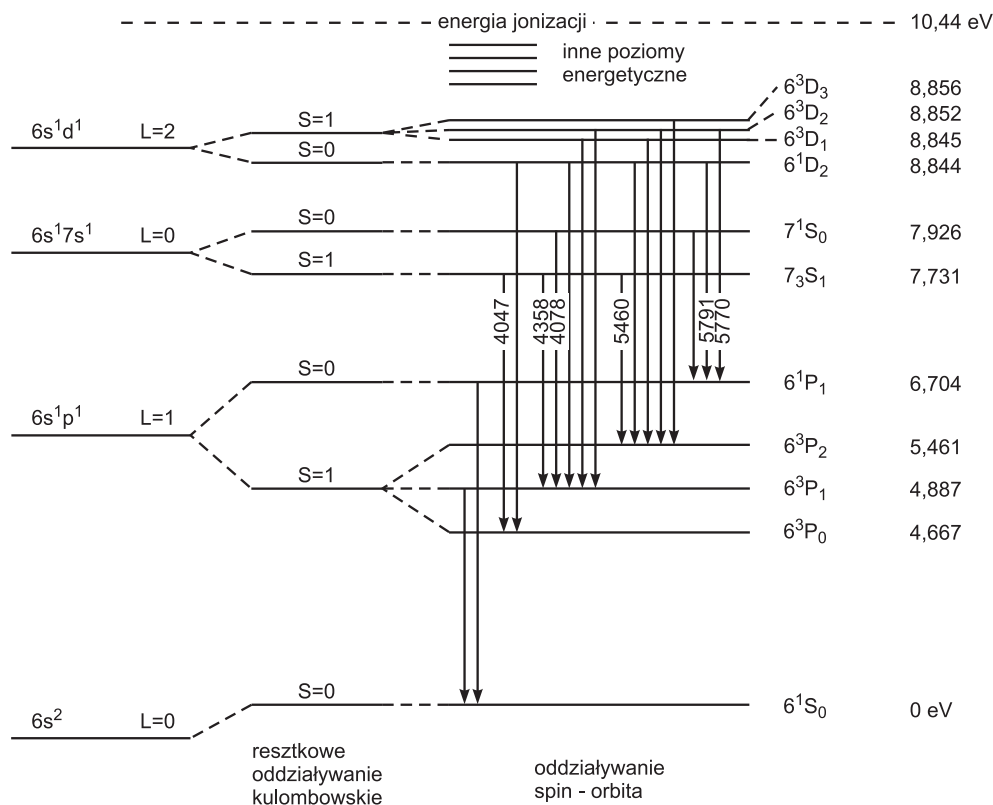
Konfigurację elektronową rdzenia można zapisać jako  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10}$ . W zapisie tym liczby 1, 2, 3, 4, 5 oznaczają główną liczbę kwantową  $n = 1, 2, 3, 4, 5$  decydującą o podziale elektronów na powłoki. Litery s, p, d, f reprezentują umowny zapis orbitalnej liczby kwantowej  $l = 0, 1, 2, 3 \dots$  wyznaczającą podział powłok na podpowłoki. „Wykładniki” 2, 6, 10, ... oznaczają liczbę elektronów zajmujących poszczególne podpowłoki, ich suma daje liczbę 78 elektronów rdzenia.

Przeciwieństwem elektronów rdzenia są elektrony walencyjne. Znajdują się najdalej od jądra są zatem słabo związane (energia wiązania od kilku do kilkunastu eV). Elektrony walencyjne decydują o własnościach chemicznych i tworzą wiązania łączące atomy rtęci w stanie ciekłym i stałym. Przeskoki elektronów walencyjnych atomu między różnymi poziomami energetycznymi są źródłem widma optycznego.

### Stany wzbudzone atomu Hg

Dwa elektrony walencyjne atomu Hg znajdują się w stanie podstawowym w podpowłoce 6s. Wzbudzenie optyczne atomu rtęci w lampie rtęciowej polega na tym, że jeden z elektronów walencyjnych zostaje przeniesiony do podpowłoki o wyższej energii, a drugi pozostaje w podpowłoce 6s. W lampie rtęciowej zachodzi to pod wpływem zderzeń atomów par rtęci z przepływającym przez lampę strumieniem elektronów tworzącym prąd lampy.

Konfiguracje stanu podstawowego i stanów wzbudzonych pokazuje lewa kolumna rysunku 3. Gdyby na elektrony atomu działało tylko przyciąganie ze strony jądra (tak jest dla atomu wodoru), energia stanów elektronowych zależałaby tylko od głównej liczby kwantowej  $n$ . (Stany  $6s^2$ ,  $6s^1 p^1$ ,  $6s^1 d^1$  miałyby tę samą energię). Oddziaływanie elektronów walencyjnych z chmurą elektronów rdzenia powoduje silną zależność energii elektronu również od liczby kwantowej  $l$ . (Zwróćmy uwagę, że poziom  $6s^1 d^1$  ma energię wyższą niż  $6s^1 7s^1$ ).



**Rys. 3.** Schemat poziomów energetycznych i przejść optycznych w atomie Hg. Objaśnienia w tekście

Dla każdej konfiguracji podano wartość  $L$  liczby kwantowej całkowitego momentu pędu atomu. Wartość  $L$  jest „złożeniem” liczb  $l$  obydwu elektronów walencyjnych.

W atomie Hg mamy jeszcze dwa słabsze oddziaływania, resztkowe oddziaływanie kulombowskie oraz oddziaływanie spin-orbita. Oddziaływania te wytwarzają rozszczepienie konfiguracji elektronowych na kilka poziomów energetycznych. Ich omówienie jest zatem niezbędne dla zrozumienia widm optycznych.

*Resztkowe oddziaływanie kulombowskie* to efekt elektrostatycznego odpychania między elektronami walencyjnymi. Zatem oddziaływanie to nie występuje w atomach pierwiastków metali alkalicznych (Li, Na, K, Rb, Cs), gdzie mamy tylko jeden elektron walencyjny. Dla Hg i wszystkich atomów z dwoma elektronami walencyjnymi energia tego oddziaływania jest inna dla elektronów o zgodnych i przeciwnych spinach. Powoduje to rozszczepienie każdej konfiguracji wzbudzonej na dwa poziomy, o spinie wypadkowym  $S = 1$  oraz poziom  $S = 0$  (rys. 3). (Poziomy te nazywane są poziomami tripletowymi i singletowymi.)

Nie rozszczepiony pozostaje poziom podstawowy (konfiguracja  $6s^2$ ) z tego powodu, że hipotetyczny stan ze spinami równoległymi ( $S = 1$ ) jest niemożliwy z powodu zakazu Pauliego. (Obydwa elektrony miałyby wtedy wszystkie cztery liczby kwantowe takie same,  $n = 6$ ,  $l = 0$ ,  $m_l = 0$  i  $m_s = 1/2$ . Historycznie zakaz Pauliego został wydedukowany z faktu niewystępowania tego poziomu w widmach atomowych.)

*Oddziaływanie spin-orbita* jest kwantowym efektem relatywistycznym. Słowo „relatywistyczny” oznacza, że nie może być wyprowadzone z nierelatywistycznego równania Schrödingera — pełna teoria efektu wymaga użycia relatywistycznego równania Diraca.

Skutkiem oddziaływania spin-orbita jest zróżnicowanie energii stanów o różnych wartościach liczby kwantowej  $J$  wypadkowego momentu pędu atomu. Liczba  $J$  jest wekto-

rowym złożeniu liczb kwantowych momentu orbitalnego  $L$  i spinu  $S$ . W przypadku atomu Hg nierozszczepione pozostają stany singletowe ( $S = 0$ , zatem  $J = L$ ) oraz stany tripletowe z zerowym momentem orbitalnym ( $S = 1$ ,  $L = 0$ , zatem  $J = S$ ). Rozszczepienie pozostałych stanów tripletowych zachodzi na trzy poziomy, gdyż „wektor”  $S = 1$  można złożyć z niezerowym „wektorem”  $L$  na trzy sposoby:  $J = L - 1$ ,  $J = L$  oraz  $J = L + 1$ . Opisana tutaj konstrukcja wypadkowego momentu pędu atomu, przedstawiająca rezultat obliczeń z użyciem równania Diraca, bywa nazywana „modelem wektorowym”.

Rozszczepienie spowodowane oddziaływaniem spin-orbita występuje w widmach wszystkich pierwiastków, również dla wodoru. Jego wartość rośnie szybko ze wzrostem liczby atomowej  $Z$ . Dla wodoru ( $Z = 1$ ) rozszczepienie to jest mniejsze od 0,1 meV i niemożliwe do zaobserwowania w spektroskopach o niskiej rozdzielczości. Dla rtęci ( $Z = 80$ ) różnice energii poziomów spowodowane oddziaływaniem spin-orbita sięgają ułamka eV.

Poszczególne poziomy energetyczne na rys. 3. opisano przy użyciu stosowanych w spektroskopii optycznej symboli  $N^kX_J$  w którym  $N$  oznacza główną liczbę kwantową wzbudzonego elektronu, litera  $X = S, P, D, F$  odpowiada wartościom  $L = 0, 1, 2, 3$ , wskaźnik  $k = 2S + 1$  i wreszcie wskaźnik  $J$  jest liczbą kwantową całkowitego krętu atomu. Skala energii nie jest zachowana (w przeciwieństwie do rys.1. w ćwiczeniu 95), ale dla wszystkich poziomów podano w elektronowoltach wartości energii względem stanu podstawowego. Energia jonizacji czyli energia potrzebna do oderwania jednego z elektronów wynosi 10,44 eV.

### Widmo optyczne Hg

Kwanty promieniowania powstają w wyniku przeskoków między różnymi poziomami energii. Z praw mechaniki kwantowej wyprowadzić można reguły wyboru dopuszczające tylko niektóre rodzaje przeskoków. Na rysunku 3 zaznaczone są wszystkie dozwolone przejścia między pokazanymi poziomami energii.

Dla przeskoków w zakresie światła widzialnego podano wartości długości fali w jednostkach  $10^{-10}$  m. Odpowiadają one najjaśniejszym liniom widma Hg, jakie obserwujemy w ćwiczeniu. Słabe linie widma odpowiadają przeskokom z udziałem poziomów nie pokazanych na rysunku.

Pozostałe przeskoki na rys. 3 dają emisję kwantów światła nadfioletowego (z wyjątkiem przejścia  $7^1S_0 \rightarrow 6^1P_1$  należącego do zakresu podczerwieni). Lampa rtęciowa z bańką wykonaną z przepuszczającego nadfiolet kwarcu jest najczęściej stosowanym źródłem tego promieniowania. Spotykamy ją w życiu codziennym np. w testerach banknotów lub solariach.