

OPTYCZNA ANALIZA WIDMOWA

1. Podstawy fizyczne

Ciało ogrzane do wysokiej temperatury, poddane wyładowaniu elektrycznemu lub naświetleniu promieniowaniem o odpowiedniej długości fali - samorzutnie emituje promieniowanie elektromagnetyczne. **Widmo spektroskopowe** to zarejestrowany obraz promieniowania rozłożonego na poszczególne **długości fal**, częstotliwości lub energie.

Jeżeli promieniowanie to zawiera się w zakresie **ok. 380 - 780 nm**, wtedy obserwujemy je w postaci **światła widzialnego** i możemy je badać za pomocą **spektrometru optycznego**. Widmo promieniowania **wysyłanego** przez ciało nazywamy **widmem emisyjnym**.

Ciała stałe podgrzane do wysokiej temperatury wysyłają fale elektromagnetyczne o różnych długościach, czyli emitują **widmo ciągłe**.



Rys. 1a. Widmo ciągłe

Jeżeli świecący gaz składa się z oddzielnych, nieoddziałujących ze sobą **atomów**, to jego widmo nazywamy **atomowym** lub **liniowym** (składającym się z oddzielnych linii).



Rys.1b. Liniowe widmo emisyjne wodoru.

Jeżeli ciało jest gazem składającym się z wieloatomowych cząsteczek lub cieczą to jego widmo jest **widmem pasmowym**.

Przepuszczając przez badane ciało promieniowanie o widmie ciągłym otrzymujemy **widmo absorpcyjne**, w którym obserwujemy ciemne linie odpowiadające długościom fal promieniowania pochłoniętego przez to ciało.



Rys.1c. Widmo absorpcyjne wodoru.

1.1 Widmo atomu wodoru

Widmo atomu wodoru w obszarze widzialnym przedstawione na Rys. 1b, po raz pierwszy zostało zaobserwowane przez Balmera w 1885 roku. Wszystkie obserwowane linie tworzą tzw. serię Balmera a długości fal zgodne są ze wzorem:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 3, 4, 5, \dots,$$

(1)

gdzie R jest stałą wyznaczoną doświadczalnie, tzw. **stałą Rydberga**,. $R = 10967758 \text{ [m}^{-1}\text{]}$.

Wkrótce odkryto następane serie. Wszystkie serie występujące w widmie atomu wodoru można zapisać za pomocą wzoru:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

(2)

Tabela 1. Serie widmowe dla atomu wodoru.

SERIA	m	ZAKRES	ROK ODKRYCIA
Lymana	1	ultrafiolet	1906
Balmera	2	widzialne +ultrafiolet	1885
Paschena	3	podczerwień	1908
Bracketta	4	podczerwień	1922
Pfunda	5	podczerwień	1924
Humphreysa	6	podczerwień	1952

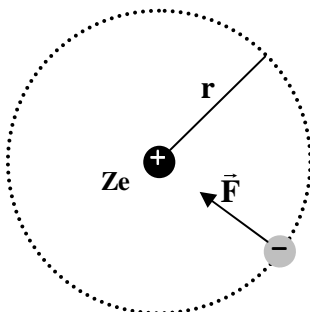
Dla każdej serii opisanej wzorem (2) $n > m$.

1.2 Model Bohra atomu wodoru oraz atomów wodoropodobnych

W roku 1913 duński fizyk Niels Bohr opracował teoretyczny model atomu wodoru, który wyjaśniał istnienie serii widmowych. Bohr opisał atom w sposób analogiczny do opisu układu planetarnego dlatego model atomu Bohra zwany jest też modelem planetarnym. Najprostszym atomem jest atom wodoru lub atom **wodoropodobny**, który jest atomem od którego zostały oderwane wszystkie elektrony oprócz jednego.

Teoria modelu atomu Bohra opiera się na trzech postulatach:

I postulat: Elektron porusza się wokół jądra atomowego po kołowych orbitach (analogicznie jak np. Ziemia dookoła Słońca). Rolę siły dośrodkowej powodującej ruch po okręgu pełni siła oddziaływania elektrostatycznego między elektronem i jądrem atomowym.



$$\frac{mv^2}{r_n} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n^2}$$

(3)

gdzie Z jest ładunkiem jądra (dla wodoru Z=1), m jest masą elektronu, e oznacza ładunek elektronu, a ϵ_0 przenikalność dielektryczną próżni.

Rys. 2 Elektron krążący po orbicie kołowej wokół jądra atomu.

Fizyka klasyczna przewiduje, że elektron krążący po orbicie powinien wypromieniowywać energię, tak że częstotliwość wysyłanego promieniowania będzie zmieniać się w sposób ciągły. Tymczasem obserwujemy bardzo ostre linie widmowe o ściśle określonej częstotliwości (długości fali). Ponadto, elektron tracąc energię przez promieniowanie powinien poruszać się po spirali i spaść na jądro.

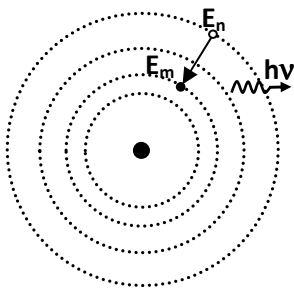
Sprzeczność tę Niels Bohr usunął wprowadzając dwa kolejne postulaty kwantowe:

II postulat: Elektron może się poruszać tylko po określonych, kołowych, stacjonarnych orbitach, na których zachowuje stałą energię i stały skwantowany moment pędu, będący wielokrotnością stałej Plancka dzielonej przez 2π

$$L = mvr_n = n\hbar$$

(4)

W powyższych wzorze m jest masą elektronu, $n = 1, 2, 3, \dots$ oznacza numer orbity elektronu (tzw. główną liczbę kwantową), $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, przy czym h jest stałą Plancka, r_n jest promieniem n -tej orbity, v - prędkością elektronu. Wielkość $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ nazywamy „ h kreślonym”.



III postulat: Promieniowanie elektromagnetyczne może być wysłane gdy elektron „przeskoczy” z orbity wyższej na niższą. Z kwantowej teorii światła wiemy, że falę elektromagnetyczną o częstotliwości ν możemy przedstawić w postaci strumienia cząstek (fotonów), z których każda niesie energię $E = h\nu$. Przejściu elektronu z orbity o energii E_n na niższą orbitę o energii E_m towarzyszy emisja fotonu o energii:

$$h\nu = E_n - E_m$$

(5)

Rys. 3 Emisja fotonu

Energie elektronów na poszczególnych orbitach można wyznaczyć w podany poniżej sposób.

Energia elektronu na n -tej orbicie składa się z energii kinetycznej ruchu elektronu wokół jądra i energii potencjalnej elektronu w polu elektrostatycznym jądra:

$$E_n = \frac{m v^2}{2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_n}$$

(6)

Ponieważ z równania (3) wynika po przekształceniu, że:

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{2r_n}$$

(7)

zatem równanie (6) można przekształcić do postaci:

$$E_n = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Ze^2}{2r_n} - \frac{Ze^2}{r_n} \right) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{2r_n}$$

(8)

Jak wynika z powyższego wzoru, całkowita energia elektronu w atomie wodoru jest ujemna. Jest to spowodowane faktem, że układ elektron - jądro jest układem związanym, analogicznie jak np. układ Ziemia - Słońce, czy satelita - Ziemia. Aby wyswobodzić satelitę z pola grawitacyjnego Ziemi musimy dostarczyć energię równą co najmniej wartości bezwzględnej energii satelity na jego orbicie. Podobnie, aby oderwać elektron od atomu, musimy dostarczyć energię równą co najmniej wartości bezwzględnej energii wyrażonej wzorem (8)

* Skwantowany - nieciągły, przyjmujący dyskretne wartości.

Usuając z równań (3) i (4) prędkość v elektronu otrzymujemy dopuszczalne wartości promieni orbit:

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{mZe^2} n^2 \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (9)$$

Promień pierwszej orbity elektronowej w atomie wodoru nosi nazwę promienia Bohra i jest równy w przybliżeniu $r_1 = 0,5 \cdot 10^{-10}$ m (przyjęto oznaczać promień Bohra przez r_0 lub a_0 zamiast r_1).

Podstawiając do równania (9) wartość promienia n -tej orbity (10), otrzymujemy **dozwolone wartości energii elektronu w atomie wodoropodobnym**:

$$E_n = - \frac{Z^2 m e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (10)$$

Atom z elektronem znajdującym się na najniższym poziomie z $n = 1$ znajduje się w stanie **podstawowym**. Gdy atom pochłonie energię o wartości ściśle odpowiadającej różnicy energii poziomu podstawowego i któregośkolwiek wyższego poziomu znajdzie się w stanie **wzbudzonym**.

Atom przebywa w stanie wzbudzonym dość krótko (rzędu $10^{-8} - 10^{-9}$ s), a następnie powraca do stanu podstawowego, emitując z powrotem kwant energii.

Energię wystanego fotonu zgodnie z równaniem (5) i (10) możemy wyrazić jako:

$$h\nu = E_n - E_m = - \frac{Z^2 m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = \frac{Z^2 m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (11)$$

Ponieważ $h\nu = h \frac{c}{\lambda}$, zatem po podzieleniu stronami zależności (11) przez hc , otrzymujemy :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{Z^2 m e^4}{64\pi^3 \epsilon_0^2 \hbar^3 c} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (12)$$

Powyższy wzór dotyczy wodoru i wszystkich atomów wodoropodobnych, które zachowały tylko jeden elektron.

Podstawiając we wzorze (12) $Z=1$ i porównując go ze wzorem (2) widzimy, że współczynniki przed nawiasem odpowiadają **stałej Rydberga**.

$$R = \frac{m e^4}{64\pi^3 \epsilon_0^2 \hbar^3 c} \quad (13)$$

Wartość stałej Rydberga możemy obliczyć po podstawieniu przybliżonych wartości liczbowych:

$$m_e = 9,110 \cdot 10^{-31} \text{ [kg];} \quad e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ [C];} \quad \epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ [F/m];}$$

$$\hbar = 1,055 \cdot 10^{-34} \text{ [Js];} \quad c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ [m/s];}$$

wynosi $10974191,404 \text{ [m}^{-1}\text{]}$, co daje bardzo dobrą zgodność z wartością wyznaczoną doświadczalnie (wzór 1).

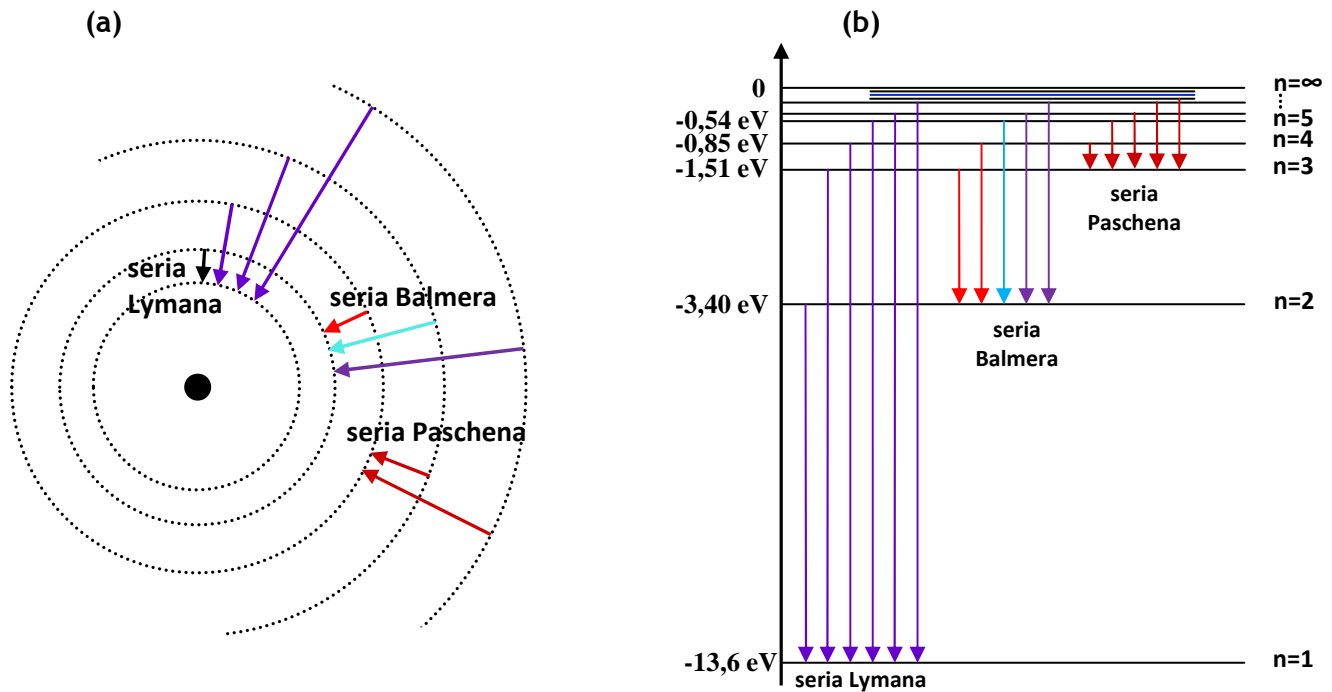
Przejścia pomiędzy stanami stacjonarnymi i odpowiadające im linie widmowe tworzą serie widmowe. Dana seria obejmuje promieniowanie emitowane przy przejściu elektronu z poziomów wyższych na dany np. **seria Balmera obejmuje przejścia ze stanów o $n > 2$ do stanu o $n = 2$** .

Podstawiając we wzorze na energię poziomów (10), $Z=1$ i $n=1$ możemy obliczyć energię atomu wodoru w stanie podstawowym:

$$E_1 = - \frac{m e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} = -13,6 \text{ [eV]}, \quad (1 \text{ [eV]} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ [J]})$$

Energie wyższych poziomów możemy otrzymać jako: $E_n = -\frac{13,6}{n^2} [eV]$

Minimalną energię potrzebną do wyrwania elektronu z atomu będącego w stanie podstawowym nazywamy **energiją jonizacji** i dla atomu wodoru wynosi ona : $E_j = -E_1 = 13,6 [eV]$.



Rys. 4. Przeskoki między orbitami (a) i schemat poziomów energetycznych w atomie wodoru (b). Zaznaczone są trzy z istniejących serii widmowych

Elektron może zaabsorbować kwant o dowolnej energii większej od $E_j = 13,6 eV$ i wydostać się z atomu, stając się elektronem swobodnym.

Wzór na energie poziomów w atomie wodoru wyprowadzony przez Bohra zgadza się **bardzo dobrze** ze wzorem otrzymanym we współczesnej teorii atomu. Model ten również prawidłowo określa rozmiary atomu (r_n).

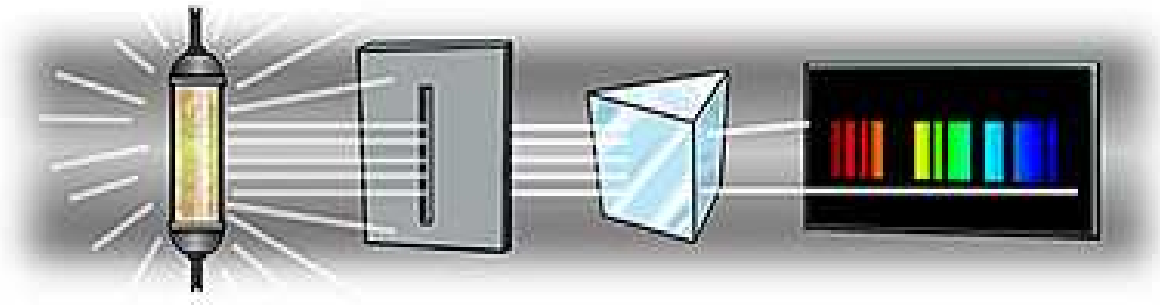
Trzeba jednak w tym miejscu stwierdzić, że przedstawiony powyżej model Bohra należy do tzw. „starej teorii kwantów”, w której próbowano wykorzystać niektóre pojęcia klasyczne do opisu zjawisk atomowych. Już przy obliczeniach dla atomu z dwoma elektronami (atom helu), wyniki obliczeń stają się wyraźnie niezgodne z doświadczeniem. Modelu atomu wodoru Bohra nie dało się zastosować do opisu atomów innych pierwiastków, głównie z powodu zastosowania w nim częściowo kwantowego, a częściowo klasycznego opisu ruchu elektronu w polu jądra.

Trudności, które napotykał ten model zostały usunięte wraz z rozwojem mechaniki kwantowej, zapoczątkowanym przez Schrödingera, Heisenberga i Diraca. Rozwiązując **równanie Schrödingera** dla elektronu poruszającego się w polu dodatniego jądra otrzymujemy wartości poziomów energetycznych E_n oraz funkcje falowe, które określają prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w przestrzeni otaczającej jądro.

1.3 Metody spektroskopowe

Spektroskopia jest nauką o powstawaniu i interpretacji widm powstających w wyniku oddziaływania wszelkich rodzajów promieniowania na materię rozumianą jako zbiorowisko atomów i cząsteczek.

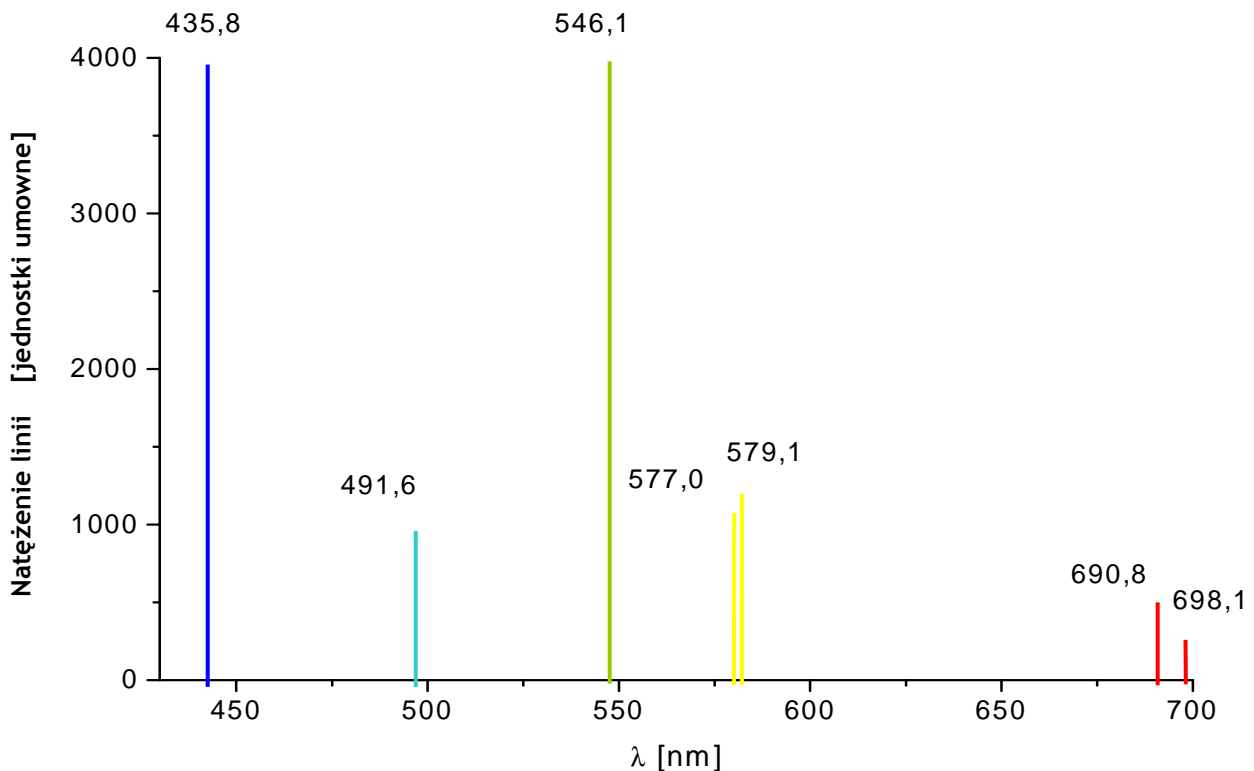
Spektroskop optyczny jest to przyrząd służący do otrzymywania i analizowania widm promieniowania widzialnego (od podczerwieni do ultrafioletu).



Rys. 5. Układ do obserwacji emisyjnych widm atomowych

Na rysunku 5 pokazany jest typowy układ do obserwacji widm atomowych. Źródłem promieniowania jest jednoatomowy gaz pobudzony do świecenia metodą wyładowania elektrycznego (tak jak w jarzeniówce). Promieniowanie przechodzi przez szczelinę kolimującą, a następnie pada na pryzmat (lub siatkę dyfrakcyjną), który rozszczepia promieniowanie na składowe o różnych długościach fal. Podstawowymi parametrami takiego urządzenia są: zakres długości fali badanego promieniowania, czułość (minimalna, zauważalna zmiana natężenia promieniowania o danej długości fali) i rozdzielczość, definiowana jako $\lambda/\Delta\lambda$, (stosunek długości fali do różnicy dwóch długości fal, które jeszcze można przy pomocy danego spektroskopu rozróżnić).

2. Wykonanie ćwiczenia



Rys 6. Widmo emisyjne rtęci.

Badane gazy znajdują się w rurkach Geisslera - Plückera, umieszczonych przed szczeliną spektroskopu.

1. Za pomocą pokrętła należy ustawić rurkę z badanym gazem naprzeciwko szczeliny spektroskopu, włączyć włącznik główny, zasilacz wysokiego napięcia oraz zasilacz oświetlenia skali.
2. W pierwszym etapie badań należy **wyskalować spektroskop** przy pomocy rurki z parami rtęci, przyporządkowując na podstawie rys. 6 długości fali (λ) liczbom na skali spektroskopu (s).
3. Korzystając z programu komputerowego wykonać wykres otrzymanej zależności $\lambda(s)$. Do punktów pomiarowych dopasować **krzywą drugiego stopnia** przyjmując liczbę punktów ekstrapolacji równą 3000. Oszacować zdolność rozdzielczą spektroskopu, przyjmując jako $\Delta\lambda$ różnicę długości fal odpowiadającą połowie najmniejszej podziałki na skali spektrometru. **Pozostawić wykres na ekranie komputera.**
4. W kolejnym etapie wykonać pomiary długości fal odpowiadających liniom widm emisyjnych wodoru, neonu i kryptonu, notując względne natężenia (intensywności, według własnej oceny) prążków oraz wykorzystując wykonaną krzywą skalowania. Wyniki umieścić w tabelach oznaczonych nazwą badanego gazu.
5. Przed szczeliną spektroskopu umieścić lampę sodową i spróbować zaobserwować dublet sodowy, a następnie ewentualnie zmierzyć długości fal odpowiadające obu prążkom.
6. Określić niepewność pomiaru jako różnicę odczytywanych długości fal dla przesunięcia skali spektroskopu o wartość połowy odległości między działkami.

3. Opracowanie wyników

1. Narysować widma badanych gazów w formie analogicznej do rys. 6.
2. Na podstawie zaobserwowanych linii widma wodoru oraz przy założeniu, że obserwowane linie emisyjne należą do serii Balmera, każdej linii przypisać odpowiednie n we wzorze (1), obliczyć stałą Rydberga a następnie jej średnią i niepewność oraz porównać z wartością doświadczalną.
3. Obliczyć wartości energii odpowiadające prążkom dubletu sodowego. Porównać otrzymane wartości z danymi tablicowymi. Na podstawie tych wyników oszacować zdolność rozdzielczą spektroskopu.
4. Określić niepewności obliczonych wartości.
5. Dla neonu i kryptonu przeliczyć długości zmierzonych fal na energie fotonów. Otrzymane wartości porównać z wartościami znajdującymi się w poniższych tabelach. Uwzględniając zanotowane intensywności prążków określić, który z gazów (neon czy krypton) jest gazem I, a który II.

gaz I		gaz II	
Energia [eV]	Intensywność względna	Energia [eV]	Intensywność względna
2,46978	200	2,47829	40
2,43865	250	2,46225	100
2,41999	400	2,41096	100
2,38162	500	2,32691	250
2,3366	200	2,32241	200
2,32576	500	2,32146	80
2,26844	200	2,29684	600
2,23009	500	2,22986	50
2,22685	2000	2,19285	100
2,22282	80	2,16886	50
2,19561	100	2,15789	120
2,18312	400	2,15186	800
2,17987	200	2,13702	120
2,12661	100	2,13125	400
2,11283	3000	2,11948	5000
2,07006	200	2,11214	1000
2,06949	60	2,10888	1000
2,04821	60	2,10153	600
1,93207	300	2,10012	600

1,93181	100		2,08656	1000
1,92126	200		2,07934	1000
1,88799	150		2,07615	1000
1,85159	60		2,07584	1200
1,7965	100		2,07154	800
1,93207	300		2,05709	1000
1,93181	100		2,04207	1000
1,92126	200		2,03476	800
1,88799	150		2,02404	600
1,85159	60		2,01923	1000
1,7965	100		2,0125	1200
--	--		2,00646	2500

4. Pytania kontrolne

1. Co to jest widmo? Wymienić rodzaje widm emisyjnych.
2. Sformułować założenia modelu atomu Bohra
3. Napisać wzór na serie widmowe w atomie wodoru i podać jego interpretację. Która seria obejmuje obszar widzialny?
4. Na podstawie znajomości energii elektronów na poszczególnych orbitach w atomie wodoru wyprowadzić wzór na serie widmowe.
5. Z jakich podstawowych elementów składa się spektrometr optyczny?

5. Literatura

1. I.W. Sawieliew, *Kurs Fizyki*, t. 3, rozdz.III, Wydawnictwo Naukowe PWN, W-wa (1998)
2. D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, *Podstawy Fizyki* cz. 5, rozdz. 40, Wydawnictwo Naukowe PWN, W-wa (2005)
3. H. Haken, H.C.Wolf, *Atomy i kwanty. Wprowadzenie do współczesnej spektroskopii atomowej*. Wydawnictwo Naukowe PWN (1996)

DODATEK

Kołowe orbity elektronu są jedynie pierwszym przybliżeniem rzeczywistości. Z praw fizyki współczesnej wiemy, że elektronowi można przypisać falę materii (patrz instrukcja do ćwiczenia 37) o długości proporcjonalnej do odwrotności pędu elektronu (teoria de Broglie’a powstała później niż model Bohra). Na podstawie wartości energii elektronu możemy obliczyć jego pęd :

$$p_n = \sqrt{2m_e E_n} \quad , \quad (1D)$$

a stąd długość fali materii stowarzyszonej z elektronem:

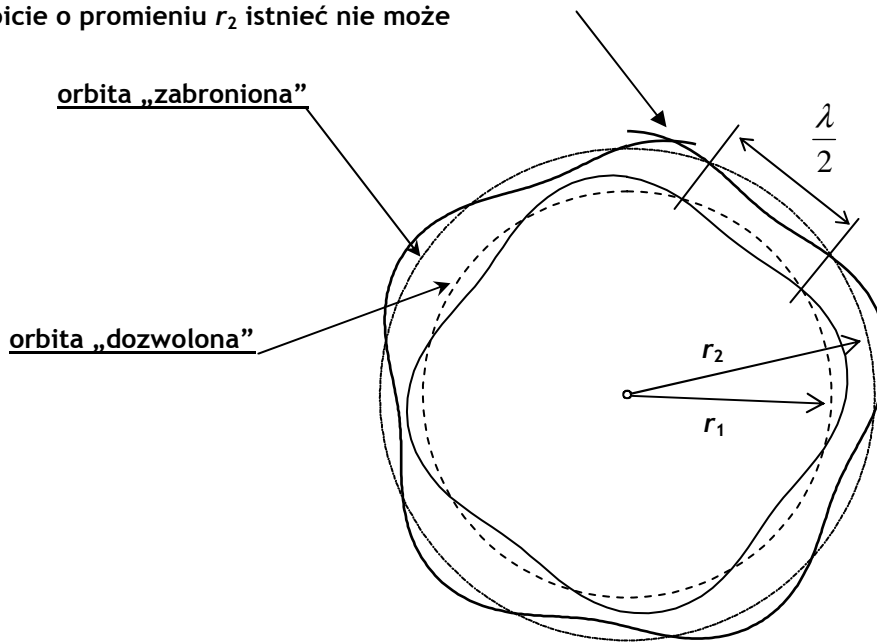
$$\lambda_n = \frac{h}{p_n} \quad . \quad (2D)$$

Drugi postulat Bohra można na podstawie (2D) przekształcić następująco:

$$m_e v r_n = n\hbar \quad \Rightarrow \quad p_n r_n = \frac{nh}{2\pi} \quad \Rightarrow \quad 2\pi \frac{h}{\lambda} r_n = nh \quad \Rightarrow \quad 2\pi r_n = n\lambda \quad . \quad (3D)$$

Wynika stąd, że na długości obwodu kołowej orbity odkłada się całkowita wielokrotność długości fali stowarzyszonej z elektronem, czyli fala stojąca.

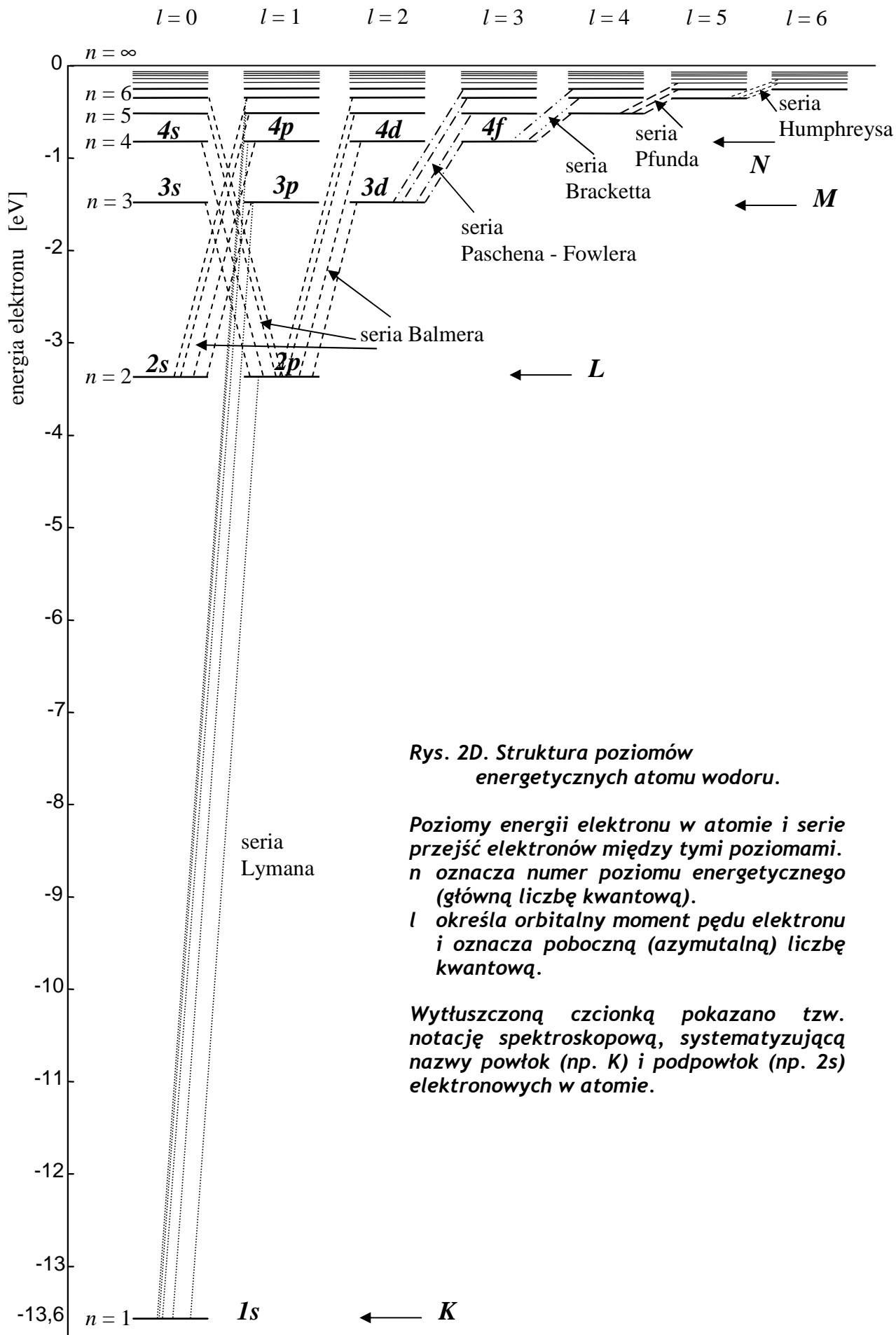
fala stojąca związana z elektronem, o długości λ , na orbicie o promieniu r_2 istnieć nie może



Rys. 1D. Fala stojąca na orbicie kołowej o promieniu r_n wyznaczonym z zależności (9)

Elektron znajdujący się na orbicie „dozwolonej” nie wypromieniowuje energii. Oznacza to, że usunięta została sprzeczność wynikająca z konieczności wypromieniowywania energii przez poruszający się (z przyspieszeniem dośrodkowym) elektron, co wynika z klasycznych równań Maxwella.

Na rys. 1D przedstawiono falę materii o długości λ wzdłuż obwodu kołowej orbity elektronu wyznaczonej z modelu Bohra. Z rysunku 1D oraz z (3D) wynika, że fala o długości λ może utworzyć falę stojącą jedynie na orbitach o promieniach równym wartości opisanej zależnością (9).

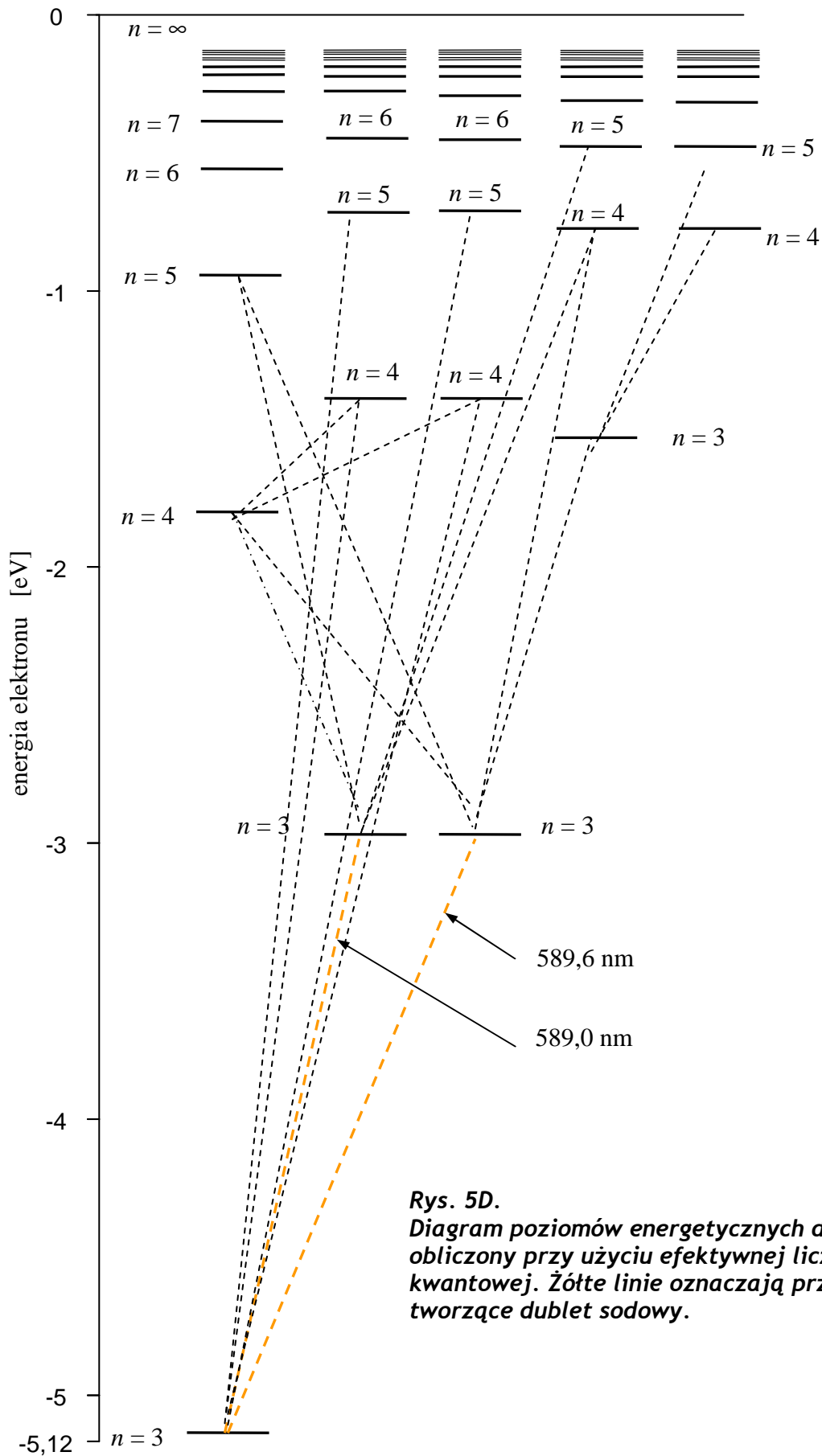


Rys. 2D. Struktura poziomów energetycznych atomu wodoru.

Poziomy energii elektronu w atomie i serie przejść elektronów między tymi poziomami. n oznacza numer poziomu energetycznego (główną liczbę kwantową).

l określa orbitalny moment pędu elektronu i oznacza poboczną (azymutalną) liczbę kwantową.

Wytłuszczoną czcionką pokazano tzw. notację spektroskopową, systematyzującą nazwy powłok (np. K) i podpowłok (np. 2s) elektronowych w atomie.



Rys. 5D.
 Diagram poziomów energetycznych dla sodu obliczony przy użyciu efektywnej liczby kwantowej. Żółte linie oznaczają przejścia tworzące dublet sodowy.