

UNIVERZITA KARLOVA

ZÁKLADNÍ FYZIKÁLNÍ PRAKTIKUM

FYZIKÁLNÍ PRAKTIKUM IV.
PRO OBOR OBECNÁ FYZIKA

XV. Štúdium atómových emisných spektier

Autor:
Samuel KočíšČák

5. decembra 2017

1 Pracovné úlohy

1. Použitím spektra ortuti skalibrujte hranolový spektrometer. Pre vylúčenie hrubých chýb vynesť kalibračnú krivku ihneď do grafu.
2. Overte vlnové dĺžky sodíkových dubletov (aspoň 3).
3. Na základe pozorovaných sodíkových dubletov diskutujte rozlišovaciu schopnosť spektrometra. Diskutujte presnosť takto určenej rozlišovacej schopnosti.
4. Pozrite si spektrá výbojok s náplňami He, Ne, Ar, N₂ a CO₂. Určite vlnové dĺžky najjasnejších čiar. Porovnajme s tabuľkovými hodnotami.
5. Zmerajte vlnové dĺžky čiar H_α, H_β, H_γ Balmerovej série vodíkového spektra. Vypočítajte Rydbergovu konštantu.

2 Teoretická časť

2.1 Emisná spektroskopia

Spektroskopia skúma charakteristické vlnové dĺžky svetla. Ak ide o svetlo interagujúce s elektrónovým obalom atómu, hovoríme o *atómovej spektroskopii*. Ak ide o svetlo interagujúce s molekulou, hovoríme o *molekulárnej spektroskopii*. Ak sa zaoberáme absorpciou svetla v látke, hovoríme o *absorpčnej spektroskopii*. Naopak, ak sa zaoberáme svetlom látkou emitovaným, hovoríme o *emisnej spektroskopii*. V tejto úlohe sa budeme zaoberať najmä atómovou emisnou spektroskopiou, okrajovo molekulárnou emisnou spektroskopiou.

Aby sme mohli pozorovať emisiu svetla atómom alebo molekulou spojenú s deexcitáciou nejakého kvantovaného stavu, musíme najprv atóm alebo molekulu excitovať. Jednou z možností je zapálenie výboja v plyne obsahujúcom študovanú látku. Meranie látky v plynnej fáze sa ukazuje byť veľmi výhodným, keďže práve v tejto fáze sú väzby medzi molekulami najslabšie, teda výsledné spektrum je najmenej skreslené interakčnou energiou. V tejto úlohe sa budeme venovať spektrám svetla výboja rôznych látok.

Zatiaľ čo emisné spektrá atómov sa ukazujú byť diskretnými, s veľmi izolovanými diskretnými hodnotami vlnových dĺžok, ktoré siahajú aj pre najjednoduchšie atómy od tvrdého UV až po ďaleké infračervené, emisné spektrá molekúl bývajú plné pásov nahustených čiar reprezentujúcich prechody medzi susednými excitačnými stavmi molekuly. Historicky sa týmto spektrám hovorí *pásové spektrá*, pretože na prístrojoch so slabšou rozlišovacou schopnosťou nie je možné spoznať, že pozorované pásmy majú nejakú čiarovú štruktúru.

2.2 Určenie Rydbergovej konštanty

Čiarové spektrum vodíku je veľmi jednoduché. Skladá sa z čiar zodpovedajúcich prechodom z m -tej na n -tú energetickú hladinu. Možno ho rozdeliť do niekoľkých sérií podľa n . Pre $n = 1$ hovoríme o *Lymanovej sérii*, pre $n = 2$ o *Balmerovej sérii*, pre $n = 3$

o *Paschenovej sérii* a tak ďalej. Spomedzi všetkých leží vo viditeľnej oblasti spektra iba Balmerova séria, teda prechody z 3., 4., 5., ... hladiny na 2. hladinu. Pre vlnové dĺžky svetla zodpovedajúceho jednotlivým prechodom označené $\lambda_{n \rightarrow 2}$, kde 2 znamená, že sa jedná o Balmerovu sériu a n je číslo energetickej hladiny, z ktorej excitovaný atóm relaxuje, platí vzťah:

$$\lambda_{n \rightarrow 2} = \frac{4}{R} \frac{n^2}{n^2 - 4} \Leftrightarrow R = \frac{4}{\lambda_{n \rightarrow 2}} \frac{n^2}{n^2 - 4}, \quad (1)$$

kde R je tzv. *Rydbergova konštanta* alebo tiež ionizačná energia atómu vodíku. Použitím vzťahu 1 ju možno určiť zo znalosti polohy a poradového čísla (zväčšeného o 2) ktorejkoľvek čiary Balmerovej série. Ak je $\lambda_{n \rightarrow 2}$ zaťažená chybou σ_λ , potom platí vzťah

$$\sigma_R = \frac{R}{\lambda_{n \rightarrow 2}} \sigma_\lambda \quad (2)$$

medzi chybou σ_λ a chybou σ_R určenia R .

2.3 Rozlišovacia schopnosť spektroskopu

Rozlišovaciu schopnosť je veličina, ktorú značíme R a definujeme vzťahom

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}, \quad (3)$$

kde $\Delta\lambda$ je minimálna vzdialenosť čiar, ktoré je možné prístrojom rozlíšiť pri vlnovej dĺžke (jednej z nich) λ .

3 Výsledky merania

Meranie prebehlo v priestoroch základného fyzikálneho praktika, pri izbových podmienkach.

Použili sme hranolový spektroskop s manuálnym nastavením vstupného uhla pomocou precíznej šrúby so stupnicou v arbitrárnych jednotkách. Spektrometer bol vybavený aj nastaviteľnou vstupnou štrbinou. Pri každom meraní sme šírku štrbiny nastavili znova, aby sme si boli istí, že máme čo najostrejší jasný obraz.

3.1 Kalibrácia

Spektrometer sme skalibrovali pomocou tabuľky čiar ortuti^[St]. Pre každú čiaru sme teda poznali polohu na arbitrárnej stupnici s a prislúchajúcu vlnovú dĺžku λ . Tieto sú zapísané v tabuľke 1. Nerpesnosť sme odhadli ako rozdiel krajných polôh, pri ktorých sme ešte pri istom uhle pohľadu do okulára mohli prehlásiť, že stále ukazujeme na čiaru. Ide teda skôr o horný, leč rozumný odhad chyby.

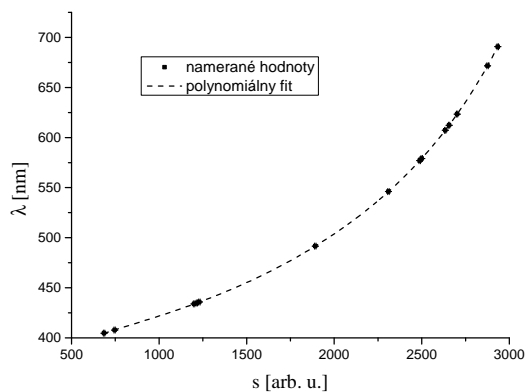
Tabuľka 1: Kalibrácia

s [arb,u,]	σ_s [arb,u,]	λ [nm]	σ_λ [nm]
2934	4	690,7	0,1
2876	4	671,6	0,1
2702	4	623,4	0,1
2656	4	612,3	0,1
2634	4	607,3	0,1
2500	4	579,1	0,1
2488	4	577	0,1
2310	4	546,1	0,1
1892	4	491,6	0,1
1230	4	435,8	0,1
1216	4	434,8	0,1
1200	4	433,9	0,1
746	4	407,8	0,1
686	4	404,7	0,1

Fenomenologickým fitom (polynóm 5. rádu) sme fitovali závislosť $\lambda = f(s)$. Toto je zakreslené v grafe na obrázku 1 a koeficienty fitu podľa predpisu

$$\lambda = a_0 + a_1s + a_2s^2 + a_3s^3 + a_4s^4 + a_5s^5 \quad (4)$$

sú zapísané v tabuľke 2.



Obr. 1: Kalibrácia hranolového spektrometra

Tabuľka 2: Kalibračný fit

koeficient	σ_s [arb,u, _s]	λ [nm]
a_0	337,24	9
a_1	0,178 55	0,03
a_2	$-1,902 79 \times 10^{-4}$	4×10^{-5}
a_3	$1,326 64 \times 10^{-7}$	2×10^{-8}
a_4	$-4,191 75 \times 10^{-11}$	6×10^{-12}
a_5	$5,515 02 \times 10^{-15}$	7×10^{-16}

Teraz môžeme pomocou vzťahu 4 s dosadenými koeficientmi z tabuľky 2 dopočítať hodnoty vlnových dĺžok. Ďalším krokom je určiť presnosť vykonaného merania.

3.2 Rozlišovacia schopnosť

Pozorovali sme mnoho sodíkových dubletov. Namerali sme 5 jasných. Skutočné polohy^[Na] λ_{tab} , namerané hodnoty λ a odchýlky od skutočných hodnôt $\delta\lambda$ sú zapísané v tabuľke 3.

Tabuľka 3: Sodíkové dublety

	λ_{tab} [nm]	λ [nm]	σ_λ [nm]	$\delta\lambda$ [nm]
dublet 1	589,59	589,53	0,82	-0,05
dublet 1	589,00	588,71	0,82	-0,29
dublet 2	568,82	568,67	0,72	-0,14
dublet 2	568,26	568,31	0,72	0,05
dublet 3	616,07	616,09	0,95	0,02
dublet 3	615,42	615,61	0,95	0,19
dublet 4	498,28	498,30	0,45	0,02
dublet 4	497,85	498,08	0,45	0,23
dublet 5	515,34	515,41	0,51	0,07
dublet 5	514,88	514,90	0,51	0,021

Z tabuľky 3 vidno, že σ_λ (2 dieliky stupnice) je skutočne skôr horným odhadom chyby. V jednom prípade dosahuje odchýlka $\delta\lambda$ polovicu σ_λ , inak je o rád nižšia. V skutočnosti, ako vidno z tabuľky s experimentálnymi dátami v prílohe, vo všetkých dubletoch boli voči sebe čiary posunuté o 1 alebo 2 dieliky stupnice (2 resp. 4 stupne).

Rozlišovacia schopnosť podľa vzťahu 3 je zložitá vec. Ak za rozlíšenie čiar považujeme stav, kedy im prístroj priradí rôzne hodnoty stupnice, potom sú tieto sodíkové dublety približne na hranici rozlišovacej stupnice, keďže narážajú na jej dieliky (čiary dubletov 2, 3, 4 sú vzdialené 1 dielik stupnice).

Ak ide o rozlíšenie čiar od seba voľným okom (môcť vyhlásiť, že čiara je dubletom a nie singletom), sú len veľmi pesimistickým dolným odhadom. Odhadujeme, že by v okulári bolo možné rozlíšiť oveľa bližšie čiary. K tejto definícii máme aj horný odhad,

keďže čiary $\lambda_1 = 587,561 \text{ nm}$ a $\lambda_2 = 587,564 \text{ nm}$ sú v skutočnosti dubletom, hoci sme to pri meraní (popísanom v nasledujúcej stati) rozoznať nemohli.

Prikloňme sa však k exaktnejšej prvej definícii a určíme podľa vzťahu 3 hodnoty R_2 , R_3 a R_4 pre dublety 2, 3 a 4.

$$R_2 \approx 1014, R_3 \approx 948, R_4 \approx 1158 \quad (5)$$

sú kandidáti na približnú hodnotu rozlíšenia. Keďže hodnoty rozlíšenia R_1 a R_5 sú

$$R_1 \approx 998, R_5 \approx 1120, \quad (6)$$

teda v podstate rovnaké, ako R_2 , R_3 , R_4 , no dublety 1 a 5 boli rozlíšené o 2 dieľky stupnice, na hranicu jedného dielika by sme sa dostali s polovične vzdialenými dubletmi, teda by sme dosiahli rozlíšenie približne $R \approx 2000$.

3.3 Silné emisné čiary niektorých plynov

Merali a identifikovali sme silné čiary vzduchovej, dusíkovej, argónovej, hélíovej, neónovej, CO_2 a vodíkovej výbojky. Polohy silných čiar dusíku, kyslíku (hlavné zložky vzduchu), argónu, hélia, neónu a vodíku sme poznali podľa [N], [O], [Ar], [He], [Ne] a [H]. Naše namerané výsledky konfrontované s tabuľkami silných čiar sú zapísané v tabuľkách 4 až 10.

Tabuľka 4: Pozorované čiary vzduchu

prvok	$\lambda_{tab} [nm]$	$\lambda [nm]$	$\sigma_\lambda [nm]$	$\delta\lambda [nm]$
–	–	405,60	0,22	–
–	–	409,48	0,21	–
–	*	414,49	0,21	–
–	*	420,31	0,22	–
–	*	427,20	0,23	–
–	*	434,33	0,25	–
O	434,94	435,10	0,25	0,16
O	441,49	441,23	0,28	-0,25
–	*	448,55	0,30	–
–	–	457,12	0,32	–
N	464,31	464,68	0,35	0,38
O	466,26	466,26	0,35	0,00
–	–	472,05	0,37	–
–	*	481,08	0,40	–
–	–	491,88	0,43	–
–	–	497,40	0,45	–
–	–	506,48	0,48	–

Tabuľka 5: Pozorované čiary dusíku

λ_{tab} [nm]	λ [nm]	σ_λ [nm]	$\delta\lambda$ [nm]
*	414,06	0,22	-
*	420,20	0,22	-
*	427,08	0,24	-
*	434,33	0,26	-
-	435,23	0,26	-
-	441,24	0,28	-
*	448,56	0,30	-
-	456,96	0,32	-
464,31	464,51	0,35	0,20
-	466,26	0,35	-
-	471,68	0,37	-
*	481,08	0,40	-

Tabuľka 6: Pozorované čiary hélia

λ_{tab} [nm]	λ [nm]	σ_λ [nm]	$\delta\lambda$ [nm]
-	436,66	0,26	-
438,79	438,12	0,27	-0,67
-	446,93	0,29	-
471,31	471,13	0,37	-0,18
492,19	491,88	0,43	-0,31
501,57	501,29	0,46	-0,28
504,77	504,57	0,47	-0,20
-	532,80	0,58	-
-	543,24	0,62	-
587,56	587,09	0,81	-0,47
-	615,14	0,95	-
-	644,79	1,10	-
667,81	666,81	1,22	-1,00
706,51	705,14	1,43	-1,37
-	725,98	1,54	-

Tabuľka 7: Pozorované čiary argónu

λ_{tab} [nm]	λ [nm]	σ_λ [nm]	$\delta\lambda$ [nm]
416,42	416,45	0,22	0,03
420,07	420,43	0,22	0,36
–	426,02	0,23	–
426,65	426,96	0,24	0,31
427,75	427,68	0,24	-0,07
430,92	430,45	0,24	-0,47
433,20	433,70	0,25	0,50
434,81	434,46	0,26	-0,35
451,07	450,97	0,31	-0,10
458,98	459,42	0,33	0,44
–	462,28	0,34	–
–	470,03	0,36	–
487,99	488,04	0,42	0,05
488,90	488,67	0,42	-0,23
516,58	516,44	0,51	-0,14
518,77	518,52	0,52	-0,25
521,68	522,23	0,54	0,55
–	525,49	0,55	–
–	545,10	0,62	–
549,59	549,54	0,64	-0,05
555,87	555,78	0,67	-0,09
560,67	560,54	0,69	-0,13
565,07	564,73	0,71	-0,34
–	573,84	0,75	–
588,86	588,71	0,82	-0,15
591,21	591,19	0,83	-0,02
–	602,77	0,88	–
–	610,00	0,92	–
617,23	617,05	0,96	-0,18
–	621,41	0,98	–
–	629,41	1,02	–
641,63	641,51	1,08	-0,12
667,72	667,42	1,22	-0,30

Tabuľka 8: Pozorované čiary neónu

λ_{tab} [nm]	λ [nm]	σ_λ [nm]	$\delta\lambda$ [nm]
540,06	539,58	0,60	-0,48
585,25	584,67	0,80	-0,58
594,48	593,70	0,84	-0,78
607,43	606,80	0,90	-0,63
614,31	613,73	0,40	-0,58
640,22	639,35	1,07	-0,87
650,65	649,80	1,13	-0,85
626,65	625,87	1,00	-0,78
692,94	691,23	1,35	-1,71
533,08	532,51	0,57	-0,57

Tabuľka 9: Pozorované čiary CO₂

λ_{tab} [nm]	λ [nm]	σ_λ [nm]	$\delta\lambda$ [nm]
-	607,71	0,91	-
-	560,54	0,69	-
-	519,84	0,53	-
-	483,09	0,40	-
-	450,67	0,30	-

Tabuľka 10: Pozorované čiary vodíku

λ_{tab} [nm]	λ [nm]	σ_λ [nm]	$\delta\lambda$ [nm]
410,17	410,25	0,22	0,08
434,05	433,70	0,25	-0,35
-	458,59	0,33	-
-	462,79	0,34	-
-	471,49	0,37	-
486,13	485,96	0,41	-0,17
-	492,75	0,43	-
-	501,06	0,46	-
656,28	655,52	1,16	-0,76

3.4 Spektrum vodíku, Rydbergova konštanta

Spektrum vodíku tak, ako sme ho namerali, je uvedené v tabuľke 10. Za čiary H_α , H_β a H_γ považujeme, prirodzene, tie najintenzívnejšie, čo boli s veľkým náskokom pred ostatnými čiary:

$$\lambda_{3 \rightarrow 2} = 656(1) \text{ nm}, \quad (7)$$

$$\lambda_{4 \rightarrow 2} = 486,0(4) \text{ nm} \quad (8)$$

a

$$\lambda_{5 \rightarrow 2} = 433,7(3) \text{ nm}, \quad (9)$$

z ktorých možno dosadením do vzťahu 1 vypočítať hodnotu Rydbergovej konštanty. Indexujeme dopočítané hodnoty R podľa toho, z ktorej čiary sú dopočítané:

$$R_3 = 0,010\,98(2) \text{ nm}^{-1}, \quad (10)$$

$$R_4 = 0,010\,974(9) \text{ nm}^{-1} \quad (11)$$

a

$$R_3 = 0,010\,980(8) \text{ nm}^{-1}, \quad (12)$$

čo je navzájom konzistentné, ba dokonca v dobrej zhode.

4 Diskusia výsledkov

To, že kalibrácia je precízna vidno na tom, že vo všetkých relevantných tabuľkách sú hodnoty $\delta\lambda$ menšie, ako σ_λ . Presnejšie to teda už teda, s prihliadnutím na experimentálnu náhodnú neistotu, nešlo.

Určovanie, o ktorú čiaru spektra sa pri jednotlivých čiarač jedná, bolo náročné. Niekedy bolo v spektre (podľa tabuľky) na kope veľa čiar s jemne rôznou vlnovou dĺžkou a určenie, ktorú z nich sme pozorovali stálo aj na intenzite, ak bola jedna o niečo bližšie, ale iná oveľa intenzívnejšia, museli sme vyhodnotiť, že sme pozorovali tú intenzívnejšiu.

Rozlíšenie sme určili na približne 2000. Toto je ale veľmi nepresné a možno mu veriť tak na 1 platnú cifru. Presnejšie by to bolo možné určiť, ak by sme mali dublety rôznej šírky a sledovali by sme, ktoré z nich sa nám podarí rozlíšiť v rôznych binoch stupnice.

V spektrách niektorých plynov sa podarilo identifikovať značné množstvo čiar zodpovedajúcich tomuto plynu. Toto je prípad argónu, hélia, neónu a vodíku. Zopár neidentifikovaných čiar navyše nie je problém, sú to skoro určite čiary iných plynov, tiež obsiahnutých v zmesi vo výbojke – plyn vo výbojke nemôže byť dokonale čistý.

Čiary argónu v oblasti 550 nm až 600 nm sme identifikovali, aj keď podľa tabuľky mali byť veľmi slabé. Intenzita čiar, ale ale zložitou funkciou tlaku, teploty a ďalších parametrov výbojky, nemožno sa na ňu spoľahnúť vždy.

Spektrum vzduchu a dusíku je zaujímavé: nepodarilo sa nám identifikovať v podstate žiadne čiary. Naše meranie je ale zjavne správne, keďže mnoho čiar, ktoré sme pozorovali v dusíku, sme pozorovali aj vo vzduchu (sú v tabuľkách 5 a 4 označené hviezdíčkou v stĺpci tabuľkovej hodnoty). To zodpovedá faktu, že vzduch je v podstate dusík. Problém pri identifikácii čiar je spôsobený aj pásovým rozmazaním – keďže dusík a kyslík tvoria molekuly, istá energia môže byť pri relaxácii elektrónového obalu prijatá v podobe zvýšenia excitačného stavu molekuly, čo čiaru efektívne rozmazá. Toto bolo pozorovateľné, no rozmazanie nebolo tak silné, aby nebolo možné určiť presnú polohu čiary.

V spektre CO_2 sa nám tiež nepodarilo identifikovať žiadnu čiaru. Spektrum oxidu uhličitého je oveľa pásovejšie, ako spektrum kyslíku alebo dusíku. Polohy "čiar" sú vlastne len polohy hrán pásov, keďže každá čiara je silno rozmazaná smerom ku kratším vlnovým dĺžkam. Pre uhlík sme nemali k dispozícii tabuľku spektrálnych čiar a medzi spektrálnymi čiarami kyslíku sme hľadané čiary nenašli.

To, že pozorované čiary vodíku zodpovedajú skutočne prechodom z 3., 4. a 5. vrstvy dokazuje to, že všetky tri vypočítané hodnoty R sa zhodli na správnej hodnote. Tabuľková hodnota Rydbergovej konštanty je^[Wi] $R = 0,010\,974\text{ nm}^{-1}$, čo je v rámci neistoty pre všetky 3 nami doložené hodnoty.

5 Záver

Znalosťou spektra ortuľovej výbojky sa nám nakalibrovať spektroskop.

Overili sme vlnové dĺžky piatich sodíkových dubletov a na základe tohto merania sme odhadli rozlíšenie spektroskopu.

Prehliadli sme si spektrá vzduchovej, dusíkovej, argónovej, hélíovej, neónovej, CO_2 a vodíkovej výbojky. Určili sme v nich polohy mnohých čiar a diskutovali sme tento proces.

Určili sme vlnové dĺžky čiar H_α , H_β a H_γ . Dovoľovali sme hodnotu Rydbergovej konštanty, najpresnejšie určenou je hodnota $R_3 = 0,010\,980(8)\text{ nm}^{-1}$, ktorá je v dobrej zhode s presnou hodnotou $R = 0,010\,974\text{ nm}^{-1}$.

6 Zoznam použitej literatúry

- [St] Kolektív ZFP KVOF MFF UK. *Študijný text k meraniu: Štúdium atómových emisných peker.* [cit. 2017-12-03]. URL: <http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/_media/zadani/texty/txt_a15>.
- [Na] National Institute of Standards and Technology. *Basic Atomic Spectroscopic Data: Sodium.* [cit. 2017-12-04]. URL: <<https://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/sodiumtable2.htm>>.
- [N] National Institute of Standards and Technology. *Basic Atomic Spectroscopic Data: Nitrogen.* [cit. 2017-12-04]. URL: <<https://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/nitrogentable2.htm>>.
- [O] National Institute of Standards and Technology. *Basic Atomic Spectroscopic Data: Oxygen.* [cit. 2017-12-04]. URL: <<https://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/oxygentable2.htm>>.
- [Ar] National Institute of Standards and Technology. *Basic Atomic Spectroscopic Data: Argon.* [cit. 2017-12-04]. URL: <<https://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/argontable2.htm>>.
- [He] National Institute of Standards and Technology. *Basic Atomic Spectroscopic Data: Helium.* [cit. 2017-12-04]. URL: <<https://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/heliumtable2.htm>>.
- [Ne] National Institute of Standards and Technology. *Basic Atomic Spectroscopic Data: Neon.* [cit. 2017-12-04]. URL: <<https://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/neontable2.htm>>.
- [H] National Institute of Standards and Technology. *Basic Atomic Spectroscopic Data: Hydrogen.* [cit. 2017-12-04]. URL: <<https://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/hydrogentable2.htm>>.
- [Wi] Kolektív WIKIMEDIA project. *Wikipedia: Rydberg Constant* [cit. 2017-12-05]. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Rydberg_constant>.