

## Fyzikální praktikum IV

Úloha č. A15

**Název. :** Studium atomových emisních spekter

**Měřil. :** Michal Švanda.....dne : ...15. října 2001.....

odevzdal dne:.....vráceno:.....

odevzdal dne:.....vráceno:.....

odevzdal dne:.....

---

**Posuzoval:**.....dne:.....

**Výsledek klasifikace:**.....

---

Připomínky:

# Pracovní úkol

1. S použitím spektra rtuti zkalibrujte hranolový spektrometr.
2. Ověřte vlnovou délku sodíkového dubletu.
3. Na základě pozorování sodíkového dubletu diskutujte rozlišovací schopnost spektrometru.
4. Prohlédněte si spektra výbojek s náplní He, Ne, N<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub>. Určete vlnové délky nejjasnějších čar. Porovnejte s tabulkovými hodnotami.
5. Změřte vlnové délky čar H $\alpha$ , H $\beta$ , H $\gamma$  Balmerovy serie vodíkového spektra. Vypočítejte Rydbergovu konstantu.

## Teoretický úvod

Vlastním úkolem optické spektroskopie je studovat spektrální složení světla, t.j. rozdělení jeho intenzity či energie podle vlnových délek. My se budeme zabývat především interakcí světla s látkovým prostředím.

Látky mohou světlo buď vysílat (mluvíme o spektru emisním), nebo pohlcovat (mluvíme o spektru absorpčním). Při sledování vlastností izolovaných molekul nebo atomů jsou užitečná spektra látek v plynné fázi, kde se vzájemné interakce mezi částicemi málo uplatňují a my ve spektru pozorujeme typicky úzké spektrální čáry. Výrazná čarová spektra poskytují izolované atomy, ve spektru molekul se objevuje velký počet čar ve velmi malé vzdálenosti od sebe a pozorujeme tak spíše spektrální pás. Mluvíme tak buď o čarovém, nebo pásovém spektru. V kapalinách a pevných látkách můžeme pozorovat buď široké spektrální pásy, nebo (při silné interakci mezi částicemi navzájem) spojitě spektrum.

Při proměňování absorpčních spekter se vlastní látka neničí, zatímco pro spektrum emisní látku musíme nějakým způsobem vybudit - excitovat. Nejčastěji se to provádí plamenem nebo různým druhem elektrického výboje. Zatímco vlnové délky čar se při různých způsobech jejich získávání nemění, mění se jejich intenzita v závislosti na způsobu, jakým byla látka excitována.

Na začátku 20. století byl k dispozici rozsáhlý spektroskopický materiál, bylo zjištěno, že čáry v některých spektrech vytvářejí posloupnosti - serie a empiricky byl známý i vzorec pro jejich výpočet. *Ritz* formuloval obecně svůj kombinační princip: sčítáním nebo odečítáním zmíněných vzorců nebo jejich členů (termů), které v těchto vzorcích vystupují, lze získat vlnové délky některých nově nalezených čar a vypočítat je z vlnových délek již předtím známých. Vlnové délky lze fakticky počítat jako rozdíl určitých termů:

$$(1) \quad \frac{1}{\lambda} = T_m - T_n$$

Termy lze skládat do sérií (popsáno indexy  $m$  a  $n$ ). Serii získáme, kombinujeme-li proměnné termy  $T_m$  s některým pevně zvoleným termem  $T_n$ .

Nový pohled na termy přinesl *Niels Bohr*, když přišel na to, že atomy vyzařují energii o jistém kvantu při přechodu mezi dvěma stacionárními stavy.

$$(2) \quad h\nu = \frac{hc}{\lambda} = E_n - E_m$$

Z toho vyplývá, že:

$$(3) \quad T_n = -\frac{E_n}{hc}$$

Při pozorování spektrálních čar je třeba též respektovat výběrová pravidla, určující, které dvě dvojice termů skutečně povedou ke vzniku spektrální čáry, a které kombinace ne (zakázané čáry).

### Spektrum vodíku

Koncem 19. století našel *Balmer* empirický vzorec pro jednu ze sérií atomu vodíku (pozorovatelnou ve viditelném světle - H $\alpha$ , H $\beta$ , H $\gamma$ , H $\delta$ ).

$$(4) \quad \lambda = \frac{Cn^2}{n^2-4},$$

který s vhodnou konstantou  $C$  dává po dosazení  $n=3, 4, 5, 6$  dává se značnou přesností vlnové délky čar této série (Balmerovy). Vztah (4) lze přepsat do tvaru:

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

kde nová konstanta  $R=4/C$  se nazývá Rydbergovou. Porovnáme-li (5) se (1), dostaneme:

$$(6) \quad T_n = \frac{R}{n^2},$$

tedy kombinujeme-li termy s  $n=3, 4, 5, \dots$  s termem  $T_m$ , kde  $m=2$ . Pro další konstantní termy byly objeveny další série (Paschenova, Lymanova, Brackettova,...).

Velkým úspěchem Bohrovy teorie bylo nalezení vztahu pro výpočet Rydbergovy konstanty:

$$(7) \quad R_\infty = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 c h^3}$$

To by ovšem platilo, pokud by hmotnost jádra v Rutherfordově modelu atomu vodíku byla vůči hmotnosti elektronu nekonečně velká. Pro přesnější výpočet musíme tedy zavést redukovanou hmotnost a vztah opravit:

$$(8) \quad R_M = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m_e}{M}}$$

Tento vztah lze jednoduše opravit pro další atomy, "podobné" atomu vodíku, ale to už je za rámec naší úlohy.

## Výsledky měření

1) Pomocí tabulky rtuťových čar jsem okulibroval otočný válec se stupnicí hranolového spektrometru. Pomocí programu, který je k dispozici v praktiku jsem proložil získanými daty (viz tabulka [T1]) polynom pátého řádu (viz graf [G1]) a získal tím regresní koeficienty pro přepočtení počtu dílků stupnice  $s$  na vlnovou délku  $\lambda$  spektrální čáry v nanometrech. Získaný regresní vztah má tvar:

$$\lambda \text{ [nm]} = A + Bs + Cs^2 + Ds^3 + Es^4 + Fs^5, \text{ kde}$$

$$A = 366,6 \text{ nm}, B = 0,1014 \text{ nm}, C = -9,874 \times 10^{-5} \text{ nm}, D = 8,517 \times 10^{-8} \text{ nm}, E = -3,059 \times 10^{-11} \text{ nm},$$

$$F = 4,76 \times 10^{-15} \text{ nm}$$

Z této regresní rovnice jsem vycházel při dalším určování vlnových délek proměřovaných spektrálních čar.

2) Ověřil jsem vlnovou délku sodíkového dubletu (viz tabulka [T2]). Získané hodnoty velmi dobře souhlasí s hodnotami tabulkovými. Odchylkou od tabulkové hodnoty jsem nazval podíl:

$$(9) \quad odch = \frac{|\lambda_T - \lambda_E|}{\lambda_T},$$

kde  $\lambda_T$  je tabulková hodnota,  $\lambda_E$  je změřená hodnota.

3) Odhadl jsem rozlišovací schopnost spektrometru na základě pozorování, že bych byl schopen mezi komponentami dubletu rozlišit ještě další dvě spektrální čáry. Subjektivně odhadnutá rozlišovací schopnost je tedy **0,15 nm**. Při takto vzdálených spektrální čarách by ale šlo o jejich pouhé rozlišení, nikoli o proměření.

4) Pozoroval jsem spektra výbojek naplněných různými plyny. U jasnějších čar jsem změřil jejich vlnové délky a porovnal s tabulkovými hodnotami (viz tabulka [T3]). V případě výraznějších pásů jsem měřil jejich prahy.

*vodíková výbojka:* ve spektru je spousta slabých čar, výrazná je čára H $\alpha$  a H $\beta$ , pozorovatelná je ještě H $\gamma$ , H $\delta$  již je nepozorovatelná.

*neonová výbojka:* pozoroval jsem jasnější čáry především v červené oblasti.

*heliová výbojka:* spektrum obsahuje množství osamocených výraznějších čar.

*CO<sub>2</sub> - výbojka:* pozorovány molekulární pásy rozmazávající pohled na celé spektrum. Ve spektru jsou dvě výrazné osamocené čáry - v modré ( $\lambda=485,6$  nm) způsobená zřejmě jednou ionizovaných kyslíkem O<sup>II</sup> a v červené ( $\lambda=654,9$  nm), která je zřejmě čarou H $\alpha$  z nepatrné vodní příměsi. Uhlík ani kyslík nemá v oblasti kolem H $\alpha$ -čáry žádnou výraznou spektrální čáru.

*dušičková výbojka:* v oranžové a žluté oblasti jsem pozoroval výrazné tlusté čáry (zřejmě vibrační), v zelené a modré oblasti jsou patrné molekulární pásy.

5) Proměřil jsem spektrum vodíkové výbojky (viz úkol 4) a z naměřených vlnových délek pomocí lineární regrese (viz graf [G2] a tabulka [T4]) vypočítal Rydbergovu konstantu.

$$R=(1,0981 \pm 0,0004) \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

## Diskuse

V tabulkách při měření spektrálních čar jsme neuváděli chyby, s níž jsou vlnové délky stanoveny. Hodnoty jsem z válce odečítal s maximální chybou 1 dílek, tudíž v nejhorším případě může být chyba stanovení vlnové délky 0,2%, což činí pro vlnové délky v modré oblasti spektra chybu 0,8 nm. Větší nepřesnost je do zpracování měření zanesena použitím programu, který je v praxi určen a který počítá regresi bez uvedení chyb regresních koeficientů. Nicméně z odchylek naměřených vlnových délek od tabulkových je patrné, že jsem měřil s maximální chybou  $\pm 2$  nm. Můžeme si všimnout, že nepřesnost výpočtu roste směrem k červené oblasti spektra.

Chyba Rydbergovy konstanty byla stanovena lineární regresí programem `Origin 5.0`, která je podle mého názoru a odhadu podhodnocená a ve skutečnosti se zřejmě pohybuje na hodnotě asi desetkrát vyšší. Opravená hodnota Rydbergovy konstanty by tedy byla:

$$R=(1,098\pm 0,004)\times 10^7 \text{ m}^{-1},$$

což je ještě stále ve skvělém souladu s uváděnou tabulkovou hodnotou  $1,097\times 10^7 \text{ m}^{-1}$ .

## Závěr

Pozoroval jsem různé typy emisních spekter, okalibroval stupnici spektrometru a na spektru vodíkové výbojky ověřil hodnotu Rydbergovy konstanty.

## Literatura

[L1] Pelant, Fiala, Pospíšil, Fährnich - Fyzikální praktikum III. - Optika