

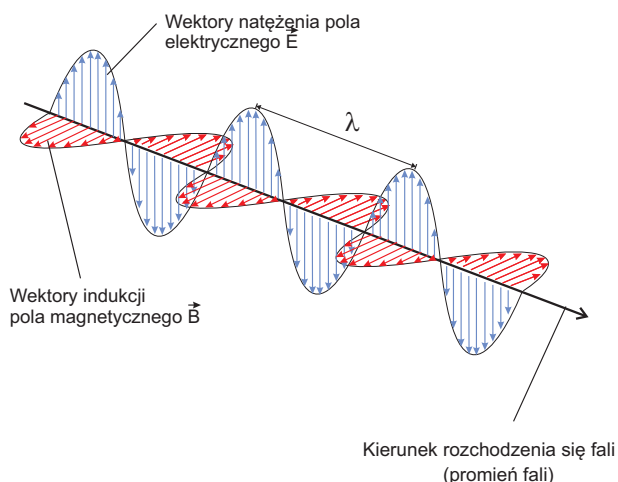


## Ćwiczenie 46 Spektrometr. Wyznaczanie długości fal linii widmowych pierwiastków

Krzysztof Rębilas

### I. ŚWIATŁO

W ujęciu *fizyki klasycznej* światło to fala elektromagnetyczna rozchodząca się w próżni z prędkością  $c = 3 \cdot 10^8$  m/s. Fala sinusoidalna (Rys. 1) posiada określoną



Rysunek 1. Fala elektromagnetyczna.

długość  $\lambda$ , czyli odległość między najbliższymi punktami o tej samej fazie, oraz **częstotliwość**  $\nu$  (czytaj: ni), czyli liczbę pełnych cyklicznych zmian pola elektrycznego (lub magnetycznego) zachodzących w ciągu jednej sekundy w miejscu, przez które przechodzi fala. Wielkości te są ze sobą powiązane wzorem  $c = \lambda\nu$ . Dla światła widzialnego długość fali mieści się w zakresie 380-780 nm, przy czym każdą długość fali oko rejestruje jako światło o określonej *barwie*. Rozumienie światła jako fali elektromagnetycznej pozwala wyjaśnić wiele zjawisk optyki klasycznej, w szczególności załamanie, dyspersję, dyfrakcję czy interferencję światła.

Okazuje się jednak, że pojmowanie światła jako fali elektromagnetycznej nie pozwala na wyjaśnienie doświadczalnego faktu, iż każdy pierwiastek emituje światło tylko o *określonych* charakterystycznych dla siebie długościach (lub zakresach długości). Wyjaśnienie zjawiska emisji światła podaje nam *teoria kwantowa*, w której światło jest traktowane jako strumień porcji energii zwanych **fotonami** lub **kwantami**. Jeżeli mamy klasycznie rozumianą falę elektromagnetyczną o długości  $\lambda$  i częstotliwości  $\nu$ , to w obrazie kwantowym jest ona strumieniem

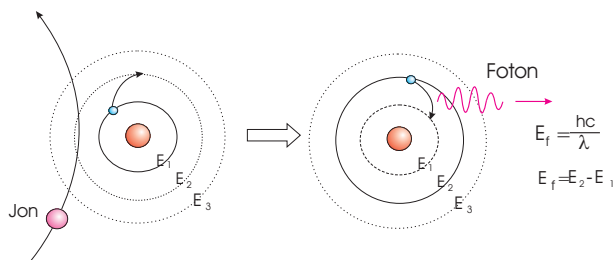
fotonów, z których każdy niesie energię równą:

$$E_f = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (1)$$

gdzie  $h$  to stała Plancka. Tam gdzie natężenie fali jest duże (co klasycznie oznacza dużą amplitudę fali), tam w ujęciu kwantowym mamy strumień dużej ilości fotonów.

### II. ZJAWISKO PROMIENIOWANIA ŚWIATŁA

Według teorii kwantowej, po raz pierwszy sformułowanej przez Nielsa Bohra, elektron krążący wokół jądra atomowego może posiadać jedynie energię o określonej wartości. Inaczej mówiąc, elektron może przebywać w atomie jedynie na pewnych **poziomach energetycznych**. Każdemu poziomowi energetycznemu odpowiada określona orbita, po której porusza się elektron. W normalnych warunkach elektron przebywa na orbicie podstawowej, tzn. tej na której ma najmniejszą energię. Mówimy wtedy, że atom jest w *stanie podstawowym*. W pewnych warunkach, np. w wyniku zderzenia z inną cząstką (Rys. 2) lub pochłonięcia energii promieniowania elektromagnetycznego, elektron może przejść na wyższy poziom energetyczny.



Rysunek 2. W wyniku zderzenia z jonem atom przechodzi w stan wzbudzony. Powrót do stanu podstawowego wiąże się z wysłaniem przez atom fotonu o energii  $E_f$ .

Wówczas atom jest w tzw. *stanie wzbudzonym*. Jest to stan krótkożyciowy trwający zwykle ok.  $10^{-8}$  s. W ciągu tego czasu elektron przechodzi na niższy poziom energetyczny emitując kwant promieniowania czyli foton. Na mocy zasady zachowania energii energia fotonu  $E_f$  wynosi:

$$E_f = E_n - E_m, \quad (2)$$

gdzie  $E_n$  to energia elektronu na którymś z wyższych poziomów energetycznych, a  $E_m$  to jego energia na poziomie niższym. Ponieważ dopuszczalne energie elektronu  $E_n$  i  $E_m$  są niedowolne, zatem atom może promieniować fotony tylko o określonych energiach (por. wzór (2)). Na mocy wzorów (1) i (2) mamy także:

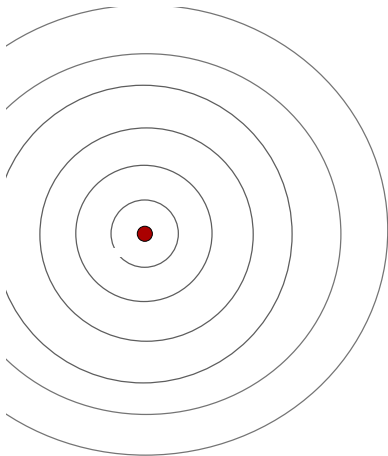
$$\frac{hc}{\lambda} = E_n - E_m \quad (3)$$

lub po przekształceniu:

$$\lambda = \frac{hc}{E_n - E_m}. \quad (4)$$

Na podstawie ostatniego wzoru widzimy, że światło emitowane przez pierwiastek może mieć tylko pewne długości  $\lambda$  odpowiadające określonym różnicom energii poziomów energetycznych  $E_n - E_m$ . Ponieważ każdy pierwiastek ma swój specyficzny układ poziomów energetycznych, zatem emitowane przez niego światło zawiera zawsze ten sam charakterystyczny dla danego pierwiastka zestaw fal o określonych długościach.

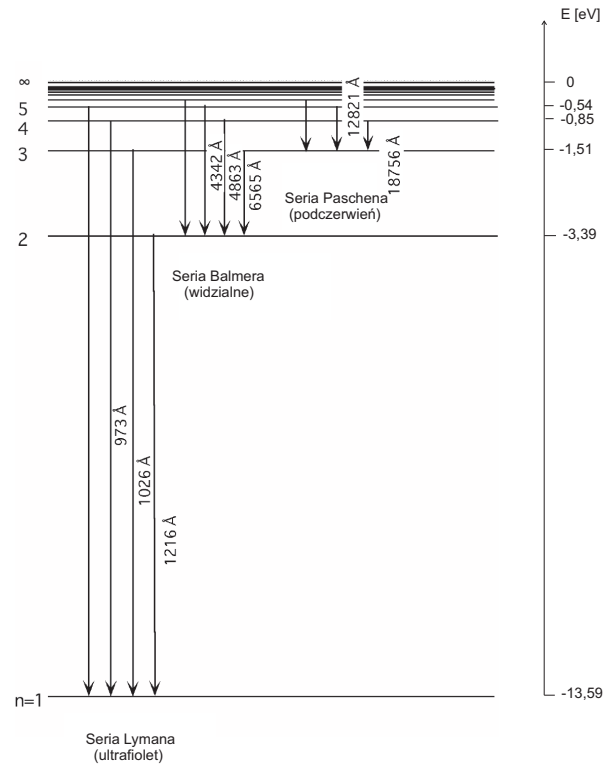
Na Rys. 3 przedstawiono w poglądowy sposób możliwe przejścia elektronów między poziomami energetycznymi w atomie wodoru, pogrupowane w tzw. serie widmowe. Wszystkie przejścia na określony poziom energetyczny nazywamy seriami. Seria Lymana - przejścia na poziom 1, seria Balmera - przejścia na poziom 2, seria Paschena - przejścia na poziom 3. Każdemu przejściu odpowiada emisja fotonu o określonej energii  $E_f$ , a w obrazie fizyki klasycznej strumień takich fotonów tworzy falę o długości  $\lambda$  danej wzorem (4). Rys. 4 pokazuje wartości energii  $E$



Rysunek 3. Serie widmowe w atomie wodoru.

dla poszczególnych poziomów energetycznych w atomie wodoru numerowanych liczbą  $n = 1, 2, 3, \dots$  oraz odpowiadające tym przejściom długości emitowanych fal.

Współcześnie stara teoria kwantów (teoria Bohra) została zastąpiona mechaniką kwantową, gdzie przy opisie położenia cząstek operuje się tzw. funkcją falową  $\psi$ . Elektrony w atomach nie poruszają po ustalonych orbitach,



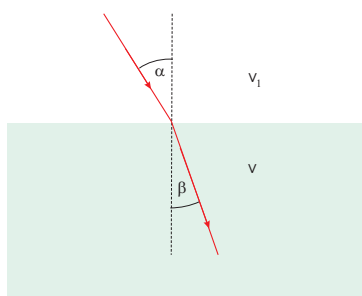
Rysunek 4. Schemat poziomów energetycznych w atomie wodoru. Na diagramie zaznaczono długości emitowanych fal odpowiadające danemu przejściu. Użyta jednostka to  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ .

lecz przypisuje się im obszar w przestrzeni (orbitale), wyznaczone przez funkcję falową  $\psi$ , gdzie mogą się znajdować z określonym prawdopodobieństwem. Okazuje się jednak, że energie poziomów energetycznych w atomie wodoru uzyskane na gruncie teorii Bohra, zgadzają się z wynikami otrzymanymi w ramach obecnie stosowanej mechaniki kwantowej.

### III. WIDMO PROMIENIOWANIA

Emitowane przez pierwiastek światło składa się zawsze z fal o wielu długościach. Aby móc stwierdzić, jakie długości fal zawiera wysyłane światło można wykorzystać zjawisko dyspersji światła. Pozwala ono rozdzielić światło złożone z fal o kilku długościach na wiązkę kilku biegnących w różnych kierunkach fal, z których każda ma już tylko jedną określoną długość.

Jak wiadomo, światło przechodząc z jednego ośrodka do drugiego ulega załamaniu - Rys. (5). Słuszne jest przy tym **prawo załamania światła**. Stwierdza ono, że *stosunek sinusa kąta padania  $\alpha$  do sinusa kąta załamania  $\beta$  jest wielkością stałą charakterystyczną dla danych dwóch ośrodków i równy jest stosunkowi prędkości światła  $v_1$  i*



Rysunek 5. Zjawisko załamania światła. Promień padający, załamany i normalna leżą w jednej płaszczyźnie.

$v_2$  w tych ośrodkach:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \text{const} = \frac{v_1}{v_2}. \quad (5)$$

Powyższe prawo można wyrazić również wprowadzając tzw. **bezwzględne współczynniki załamania światła** dla danych ośrodków:  $n_1 = c/v_1$ ,  $n_2 = c/v_2$ :

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_2}{n_1}. \quad (6)$$

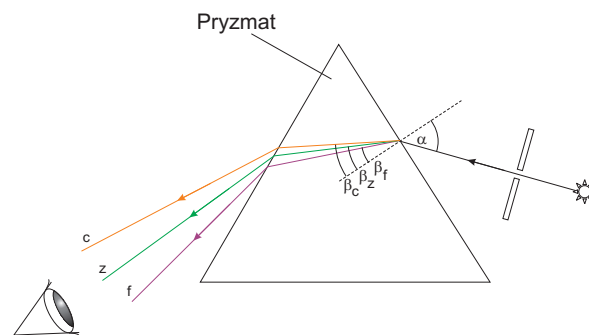
Jeżeli pierwszym ośrodkiem jest próżnia lub powietrze, to  $n_1 = 1$  (bowiem prędkość światła w tych ośrodkach wynosi  $c$ ), wtedy, oznaczając współczynnik załamania drugiego ośrodka przez  $n$  ( $n_2 \equiv n$ ), prawo załamania przyjmuje prostą postać:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = n. \quad (7)$$

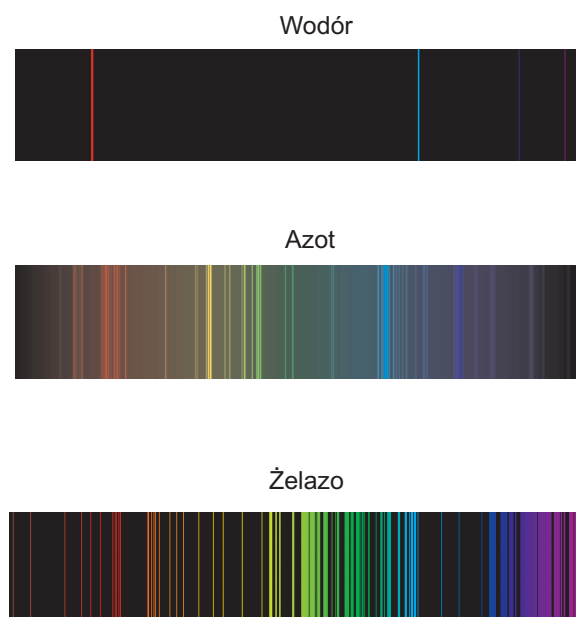
Okazuje się, że w danym ośrodku (z wyjątkiem próżni) fale o różnych długościach (barwach) mają *różną* prędkość, a co za tym idzie, różne współczynniki załamania  $n$ . Fakt ten określamy mianem **dyspersji**. Jeśli zatem światło będące mieszaniną fal o kilku długościach padać będzie pod pewnym kątem  $\alpha$  na ścianę pryzmatu (Rys. 6), wówczas na mocy prawa załamania światła (7) każda z fal o danej długości, czyli o danym współczynniku załamania  $n$ , załamie się pod innym kątem  $\beta$ . Następuje zatem **rozszczepienie** światła na wiązki **monochromatyczne**, tj. *fale o jednej określonej długości*, które biegną w różnych kierunkach. Na przeciwległej ścianie pryzmatu następuje kolejne załamanie rozdzielonych promieni świetlnych, które po opuszczeniu pryzmatu można obserwować (gołym okiem lub na ekranie) jako oddzielne linie lub pasma odpowiadające falom o danych długościach - Rys. 7. Jeżeli rozszczepieniu ulega światło białe, wówczas uzyskujemy ciągły obraz w kolorach tęczy - Rys. 8. Otrzymany obraz światła po rozdeleniu na fale o poszczególnych długościach nazywamy **widmem** optycznym.

Ze względu na strukturę otrzymanego obrazu wyróżniamy następujące rodzaje widm:

1) widma liniowe - składające się z wyraźnych oddzielonych linii, występujące w przypadku świecenia rozrzedzonych gazów jednoatomowych (np. He, Ne),



Rysunek 6. Bieg światła przez pryzmat. Światło złożone z kilku barw zostaje rozszczepione na wiązki monochromatyczne. Przykładowo zaznaczono bieg promieni światła czerwonego (c), zielonego (z) oraz fioletowego (f).

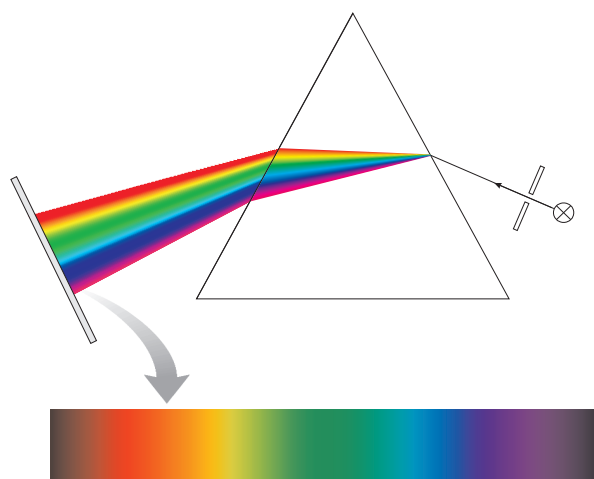


Rysunek 7. Liniowe widmo optyczne wodoru i azotu oraz pasmowo-liniowe widmo żelaza.

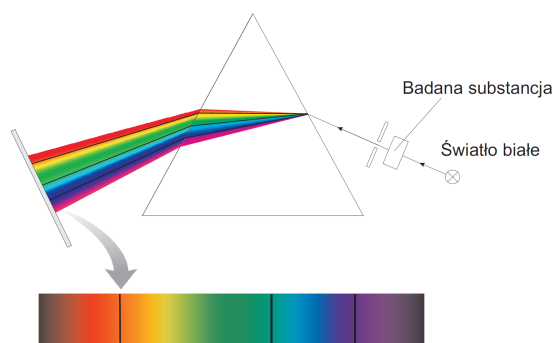
2) widma pasmowe - składające się z szeregu posiadających wyraźne brzegi pasm, obserwowane przy świeceniu swobodnych cząsteczek będących w fazie gazowej, np.  $N_2$ ,  $O_2$  (pasma składają się z b. dużej ilości blisko siebie położonych linii),

3) widma ciągłe - wysyłane przez oddziałujące ze sobą atomy ogrzanych do wysokiej temperatury ciał stałych i cieczy.

Omawiane dotąd widma noszą nazwę widm **emisyjnych** w odróżnieniu od tzw. widm **absorpcyjnych**. Widma absorpcyjne powstają, gdy na drodze światła o widmie ciągłym znajduje się jakiś ośrodek, np. gaz (Rys. 9). Wówczas z padającego światła o widmie ciągłym zo-

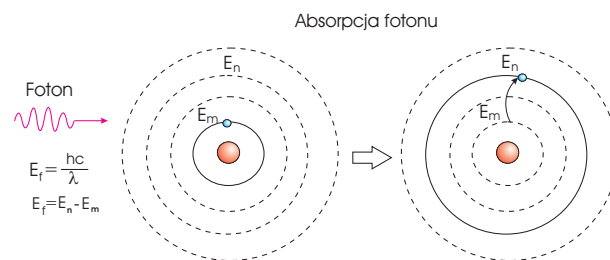


Rysunek 8. Rozszepienie i widmo ciągłe światła białego.



Rysunek 9. Układ optyczny do uzyskiwania widma absorpcyjnego.

stają pochłonięte fale o długościach charakterystycznych dla pierwiastka (lub pierwiastków), z których składa się ośrodek. Zachodzące zjawisko **absorpcji** jest zjawiskiem odwrotnym do opisanego wcześniej zjawiska emisji (Rys. 10). Podczas absorpcji światła przez atom pochłaniany jest foton, a jego energię przejmuje elektron, przy czym absorbowane są tylko te fotony, których energia  $E_f = hc/\lambda$  jest dopasowana do różnicy energii  $E_n - E_m$  poziomów energetycznych atomów ośrodka. Innymi słowy, pochłaniane są tylko te fale, których długość  $\lambda$  dana jest wzorem (4), słusnym także dla światła emitowanego. Dzięki energii pochłoniętego fotonu elektron przechodzi na wyższy poziom energetyczny, czyli atom jest w stanie wzbudzonym. Następująca w krótkim czasie reemisja pochłoniętego fotonu zachodzi w przypadkowym kierunku, tak że reemitowane światło zazwyczaj nie trafia już do detektora (czyli np. na ekran lub do oka). Linie absorpcyjne mają zatem postać czarnych linii (brak światła) na tle widma ciągłego i zajmują dokładnie te same miejsca co linie emisyjne pierwiastka tworzącego dany ośrodek - Rys 11.



Rysunek 10. Dana substancja absorbuje tylko te fotony, których energia  $E_f = hc/\lambda$  równa jest różnicy energii poziomów energetycznych,  $E_n - E_m$ , charakterystycznych dla tej substancji.

### Widmo emisyjne

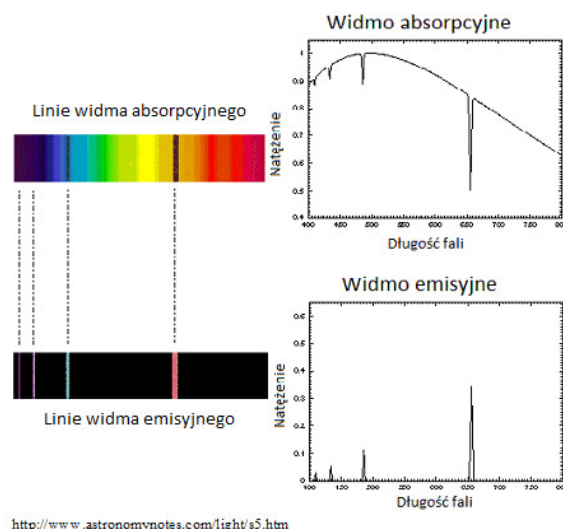


### Widmo absorpcyjne



Rysunek 11. Przykład widma emisyjnego i odpowiadającego mu widma absorpcyjnego helu.

Zarówno widmo emisyjne jak i absorpcyjne, oprócz formy obrazu uzyskiwanego w układzie optycznym, może być przedstawione także jako *wykres* zależności natężenia światła od długości fali (Rys. 12). W przypadku widma



<http://www.astronomynotes.com/light/s5.htm>

Rysunek 12. Widmo emisyjne i absorpcyjne jako zależność natężenia światła od długości fali.

emisyjnego, linie widmowe reprezentowane są na wykresie

sie jako wyraźne piki w miejscach o określonej długości fali. Natomiast widmo absorpcyjne przedstawia natężenie światła po przejściu przez próbkę absorbującą. Liniom widmowym na tym wykresie odpowiadają gwałtowne spadki natężenia zachodzące przy pewnych długościach fal.

Jak wiemy, każdy z pierwiastków wysyła inny charakterystyczny dla niego zbiór linii widmowych, odzwierciedlający układ poziomów energetycznych atomu tego pierwiastka. Niepowtarzalność widm pierwiastków pozwala wykorzystać je do spektralnej analizy jakościowej, tj. stwierdzania obecności danego pierwiastka w badanej substancji przez analizę jej widma.

Porównując natężenia linii widmowych światła emitowanego przez dany pierwiastek z widmem wzorcowym możemy określić zawartość tego pierwiastka w badanej próbce. Standardowo analizę widmową wykorzystuje do określania nawet śladowych ilości danej substancji w próbce. W zależności od stopnia trudności wzbudzenia poszczególnych pierwiastków do świecenia czułość widmowej analizy ilościowej jest różna. Przykładowo, pozwala ona stwierdzić obecność sodu w próbce zawierającej go w stężeniu równym  $10^{-9}$  g/ml.

Przyrządy służące do badania rozkładu energetycznego promieniowania (widm) to - w zależności od sposobu rejestracji - spektroskopy, spektrometry, spektrografy, spektrofotometry itd.

#### IV. SPEKTROMETR PRYZMATYCZNY. ZASADA POMIARU

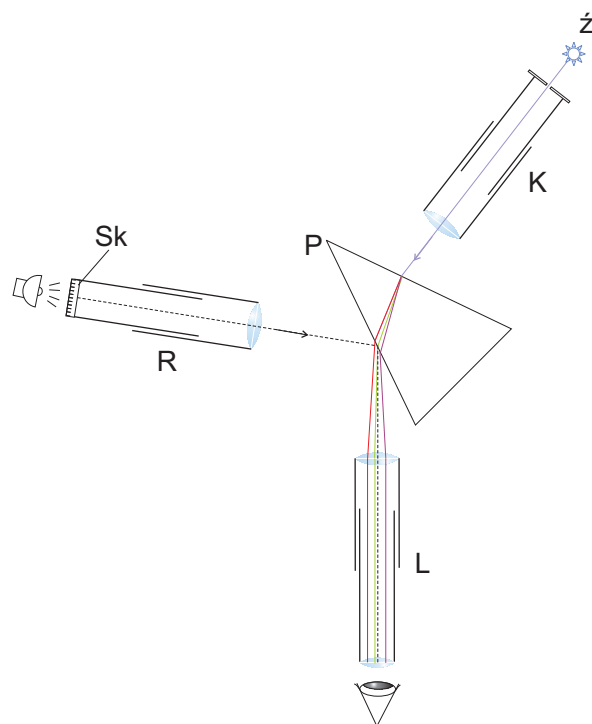
Jednym z przyrządów do uzyskiwania obrazu widm oraz pomiaru długości fal emitowanych przez różne źródła światła jest spektrometr pryzmatyczny, którego schemat przedstawiono na rysunku 13.

Źródło światła  $\dot{Z}$  oświetla szczelinę, przez którą światło wpada do kolimatora K. W pryzmacie P następuje rozszczepienie światła na wiązki monochromatyczne odpowiadające określonym długościom fal zawartym w wiązce wychodzącej ze źródła  $\dot{Z}$ . Następnie wiązki monochromatyczne wpadają do lunetki L, gdzie tworzą w płaszczyźnie ogniskowej obiektywu lunetki szereg obrazów szczeliny, czyli tzw. "linie widmowe".

Spektrometr wyposażony jest w tubus R ze skalą Sk tak ustawioną, że światło oświetlające skalę po odbiciu się od powierzchni pryzmatu tworzy jej obraz na tle linii widmowych. Poszczególnym liniom widmowym można zatem przyporządkować określone położenie na skali.

##### A. Cechowanie przyrządu

Skala podziałki zawierającej 280 małych działek na początku wykonywania pomiarów jest *nieoznaczona*. Wycelowanie spektrometru polega na przyporządkowaniu podziałkom na skali określonych długości fali, czego dokonuje się obserwując linie *wzorcowe*. W naszym przy-



Rysunek 13. Schemat spektrometru:  $\dot{Z}$  - źródło światła, K - lunetka z kolimatorem, P - pryzmat, R - lunetka ze skalą Sk, L - lunetka obserwacyjna.

padku jako wzorcowego używamy widma emitowanego przez atomy *helu*. Gaz ten pod bardzo małym ciśnieniem rzędu kilkudziesięciu Pa umieszczony jest w rurce, w której zatopiono elektrody umożliwiające drogą wyładowania elektrycznego pobudzenie gazu do świecenia. Mając podane długości linii widmowych dla helu możemy sporządzić tzw. **krzywą cechowania (kalibracji)**, czyli wykres zależności długości fali od położenia na skali przyrządu - Rys. 14.

##### B. Właściwy pomiar

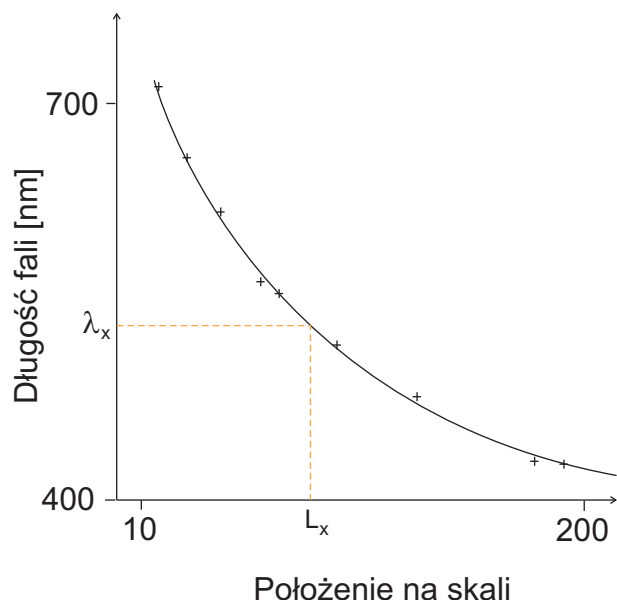
Chcąc zmierzyć nieznaną długość fal emitowanych przez inne pierwiastki, wyznaczamy położenie ich linii widmowych na skali spektrometru a następnie, korzystając z krzywej kalibracji, przypisujemy położeniu linii na skali odpowiednią długość fali.

Jeśli badaliśmy widmo nieznanego pierwiastka, to mając wyznaczone długości jego linii widmowych, możemy przy pomocy tablicy linii spektralnych zidentyfikować zawarty w próbce pierwiastek.

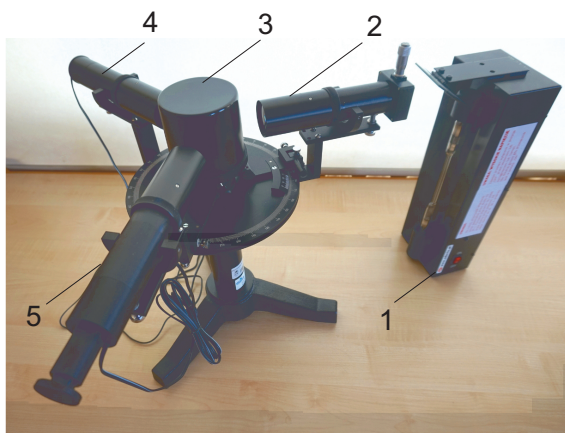
#### V. WYKONANIE ĆWICZENIA

Zestaw doświadczalny przedstawiono na Rys. 15.





Rysunek 14. Krzywa kalibracji spektrometru - uzyskana w oparciu o punkty pomiarowe (+) uzyskane dla helu. Znając położenie na na skali przyrządu linii widmowej  $L_x$  jakiegoś innego pierwiastka, dzięki krzywej kalibracji odczytujemy długość fali  $\lambda_x$  odpowiadającą danej linii.



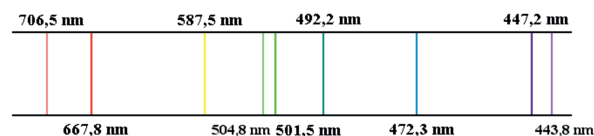
Rysunek 15. Zestaw pomiarowy: 1 - uchwyt zasilający wraz z lampą spektralną, 2 - lunetka z kolimatorem (K), 3 - pryzmat (P) schowany pod osłoną, 4 - lunetka ze skalą (R), 5 - lunetka obserwacyjna (L).

Spektrometr jest wyregulowany i bez dodatkowych manipulacji, poza opisanymi poniżej, winny być widoczne obrazy szczeliny i skali. W przypadku wątpliwości należy zwrócić się do prowadzącego.

**Uwaga:** Świecące rurki z gazami są gorące i nie należy ich dotykać. Ze względów bezpieczeństwa czynność zmiany rurek w uchwycie zasilającym wykonuje *prowadzący ćwiczenia*.

### A. Kalibracja skali przyrządu

- Po umieszczeniu rurki Plückerera wypełnionej helem w uchwycie, włączyć zasilanie.
- Ustawić lampę tak, by oświetlała szczelinę kolimatora.
- Zmieniając poziome położenie lunetki obserwacyjnej L uzyskać obraz szczeliny (widmo helu).
- Włączyć oświetlenie skali. W polu widzenia lunetki powinien pojawić się ostry obraz skali. W razie konieczności, wyregulować ostrość, zmieniając pozycję okularu lunetki.
- Odczytać i zapisać w tabeli położenia na skali obserwowanych linii helu, przyporządkowując im odpowiednie długości fali w nanometrach. Poniżej pokazano schematycznie linie widmowe helu i ich długości - Rys. 16.
- Wyłączyć zasilanie lampy zaraz po wykonaniu odczytów.



Rysunek 16. Widmo helu wraz długościami fal linii widmowych.

Długość [nm]	706,5	667,8	587,6	504,8	501,6	492,2	471,3	447,1	443,8
Pozycja na skali									

### B. Wyznaczanie długości fal linii emisyjnych

- Po ostygnięciu rurki z helem (ok. 5 min. po wyłączeniu zasilania lampy) *prowadzący* dokonuje wymiany rurki z gazem w uchwycie zasilającym.
- Włączyć zasilacz. W razie potrzeby skorygować położenie lampy, tak aby w polu widzenia było widoczne widmo światła.
- Odczytać i zapisać położenia na skali obserwowanych linii widmowych danego gazu.
- Wyłączyć zasilacz.
- W podobny sposób znaleźć położenie linii widmowych innych gazów (według wskazań *prowadzącego*

ćwiczenia).

6. Po zakończeniu wszystkich pomiarów wyłączyć oświetlenie skali.

## VI. OPRACOWANIE WYNIKÓW

1. Sporządzić na papierze milimetrym układ współrzędnych, w którym oś rzędnych oznaczać będzie długości fali linii widmowej, a oś odciętych położenie linii na skali.

**Uwaga:** Sporządzając osie należy uwzględnić, że skala długości fal jest używana w zakresie od 400 - 750 nm stąd nie należy jej zaczynać od 0 nm. Najwygodniej przyjąć, że jednej (najmniejszej) podziałce skali spektroskopu odpowiada 1 mm na wykresie (dłuższy bok kartki), a 10 nm długości fali to 5 mm na drugiej osi wykresu.

2. Zaznaczyć w tym układzie współrzędnych położenia punktów pomiarowych otrzymanych dla *helu*.

3. Przy każdym punkcie pomiarowym zaznaczyć odcinkami niepewność położenia linii na skali. Przyjąć, że niepewność ta równa się najmniejszej działce spektrometru (patrz materiały [7]).

4. Korzystając z punktów pomiarowych dla helu, sporządzić krzywą kalibracji - Rys. 14. Wykreślając krzywą należy pamiętać o podanych w materiałach pomocniczych [7] zasadach sporządzania wykresów.

5. Mając pomiary położenia na skali linii widmowych pozostałych gazów, odczytać z krzywej kalibracji i zapisać emitowane przez nie długości fal.

**Uwaga:** Opracowanie wyników pomiarów można wykonać metodą numeryczną, np. w programie Excel. W celu otrzymania krzywej kalibracji do punktów pomiarowych uzyskanych dla helu należy dopasować krzywą wielomianową 4 -tego stopnia. Następnie, mając do dyspozycji równanie krzywej, wstawić jako zmienną "x" położenie na skali nieznaną linii widmowej i wyliczyć odpowiadającą jej długość fali (wartość "y").

## VII. PODZIĘKOWANIE

Składam wielkie podziękowania panu dr. Piotrowi Janasowi za nieocenioną pomoc w przygotowaniu zestawu doświadczalnego i zaadoptowaniu go do warunków pracowni studenckiej.

[1] C. Bieńkowski i inni, Laboratorium fizyczne Koszalin 1982.

[2] S. Szuba, Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki Poznań 1987.

[3] A. Murkowski, Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki i biofizyki, Szczecin 1980.

[4] R. Respondowski, Przewodnik do ćwiczeń laboratoryjnych z fizyki, Gliwice 1977.

[5] Dryński T., Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki, wydanie dowolne.

[6] T. Rewaj, Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki w politechnice, W-wa 1978.

[7] K. Rębilas, Wprowadzenie do metod opracowania wyników pomiarowych.