

X. vježba

ATOMSKA SPEKTROSKOPIJA

Linijski spektri atoma vodika i helija

SVRHA RADA

Snimanje emisijskih spektara atoma vodika i helija pomoću digitalnog spektrometra i određivanje položaja opaženih linija. Provjera valjanosti Bohrova modela atoma vodika. Određivanje energijske razlike između singletnog i tripletnog 2 P stanja u atomu helija.

ZADATAK

1. Odrediti vrijednost Rydbergove konstante za vodik, R_H , i energiju ionizacije tog atoma iz osnovnog stanja.
2. Odrediti energijsku razliku između 2^1P_0 i 2^3P_1 stanja atoma helija.

UVOD

Prilikom elektronskih prijelaza u atomima i molekulama može doći do apsorpcije ili emisije elektromagnetskog zračenja. Pri tome će se emitirati ili apsorbirati zračenje onih valnih duljina čiji kvant energije odgovara razlici energije višeg i nižeg stanja u atomu ili molekuli. Energija pojedinih kvantnih stanja za atom vodika može se izračunati rješavanjem Schrödingerove jednadžbe ili pomoću Bohrova modela atoma. U oba slučaja dobiva se jednaki izraz za energijske razine atoma vodika

$$E_n = -\frac{e^4 \mu_H}{\epsilon_0^2 8h^2 n^2} = -\frac{hcR_H}{n^2} \quad (1)$$

pri čemu je e elementarni naboj, μ_H je reducirana masa atoma vodika, ϵ_0 permitivnost vakuuma, h Planckova konstanta, n glavni kvantni broj, a R_H je Rydbergova konstanta za vodik. U slučaju prelaska elektrona iz stanja više energije, n' , u stanje niže energije, n'' , dolazi do emisije elektromagnetskog zračenja određene energije. Energijske razlike među elektronskim stanjima atoma vodika dane su izrazom

$$\Delta E = E' - E'' = hcR_H \left(\frac{1}{n''^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \quad (2)$$

dok je razlika termova, ΔT , odnosno valni broj emisijskih linija, $\tilde{\nu}$, ili recipročna valna duljina emitiranog zračenja dana jednadžbom

$$\Delta T = \frac{\Delta E}{hc} = \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n''^2} - \frac{1}{n'^2} \right) = \frac{R_H}{n''^2} - \frac{R_H}{n'^2} \quad (3)$$

Skup emisijskih linija koje odgovaraju elektronskim prijelazima iz različitih viših energijskih stanja u isto niže stanje naziva se serijom. Ovisno o vrijednosti glavnog kvantnog broja nižeg stanja pojedine serije nalaze se u različitim područjima elektromagnetskog zračenja. Tako se Lymanova serija, za koju je $n'' = 1$, nalazi u dalekom ultraljubičastom području dok se Balmerova serija, za koju je $n'' = 2$, nalazi u vidljivom i bliskom ultraljubičastom području elektromagnetskog zračenja. Iz položaja linija, tj. frekvencije, valnog broja ili valne duljine, pojedine serije može se s pomoću jednadžbe (3) odrediti Rydbergova konstanta za atom vodika i energije ionizacije iz osnovnog ili pobuđenih stanja tog atoma.

Atom helija je dvoelektronski sustav za koji nije moguće egzaktno riješiti Schrödingerovu jednadžbu, a samim time niti dobiti izraz za energiju pojedinih kvantnih stanja. Također, energija pojedinog stanja više ne ovisi samo o glavnom kvantnom broju, nego i o vrijednosti ukupnog orbitnog impulsnog momenta L , ukupnog spinskog impulsnog momenta S i sveukupnog impulsnog momenta atoma $J = L + S$.

Ukupni orbitni impulsn moment u višelektronskim atomima nastaje sprežanjem impulsnih momenata pojedinih elektrona i jednak je vektorskom zbroju orbitnih impulsnih momenata pojedinih elektrona. U dvoelektronskom atomu kvantni broj L može poprimiti nenegativne cjelobrojne vrijednosti od $l_1 - l_2$ do $l_1 + l_2$. Stanja s vrijednostima $L = 0, 1, 2, 3$ označavaju se redom velikim slovima S, P, D, F, ..., analogno kao za jednoelektronske atome. Kako su prostorni oblik valne funkcije, a samim time i elektronska gustoća u atomu, određeni vrijednošću ukupnog orbitnog impulsnog momenta, tako će i stanja s različitim vrijednostima L imati različite energije.

Ukupni spinski impulsn moment atoma također nastaje vektorskim zbrojem spinskih momenata pojedinih elektrona. U oznaci kvantnog stanja atoma, odnosno terma, navodi se kao lijevi gornji indeks multiplicitet tog stanja koji iznosi $2S + 1$, a predstavlja broj mogućih različitih

orijentacija ukupnog spinskog momenta atoma. Energija atoma ovisi i o multiplicitetu jer se različita spinska stanja kombiniraju s različitim prostornim funkcijama.

U atomu je moguće i sprezanje spin-staza u ukupni impulsni moment atoma koji može poprimiti vrijednosti od $L - S$ do $L + S$. Zbog malih razlika u energiji između stanja u atomu helija s različitim vrijednostima J , a jednakim L i S te slabog razlučivanja spektrometra, u ovoj vježbi nije moguće opaziti pojavu sprezanja spin-staza. Također nije vidljivo ni spinsko cijepanje tripletnih linija do kojeg dolazi tek kada se atom nalazi u magnetskom polju.

Relativni energijski odnos termova može se predvidjeti pomoću Hundovih pravila. Od dva terma s jednakom vrijednosti L , onaj višeg multipliciteta ima nižu energiju, dok u slučaju jednake vrijednosti multipliciteta, term s većom vrijednošću L ima nižu energiju.

Oznaka terma dana je vrijednostima L , S i J na način da se umjesto brojčane vrijednosti L piše slovo pripisano pojedinoj vrijednosti (S, P, D, F, ...), dok se umjesto vrijednosti S kao lijevi gornji indeks piše vrijednost multipliciteta stanja koji iznosi $2S + 1$. U slučaju kad se piše ukupni impulsni moment atoma, on se navodi na položaju desnog donjeg indeksa kao kvantni broj J . Shematski se opća oznaka terma može pisati kao

$$n^{2S+1}L_J \quad (4)$$

gdje je n glavni kvantni broj. Tako za pobuđeno tripletno stanje atoma helija, konfiguracije $1s^1 2s^1$, L iznosi 0, S iznosi 1, a J može poprimiti samo jednu vrijednost, i također iznosi 1. Stoga oznaka tog terma glasi 2^3S_1 . U oznakama prijelaza između dva terma prvo se piše stanje više energije, zatim strelica koja označuje smjer prijelaza pa onda stanje niže energije. Tako se prijelaz elektrona iz pobuđenog singletnog stanja atoma helija $1s^1 2p^1$ u osnovno stanje označuje kao $2^1P \rightarrow 1^1S$.

Kao posljedica navedenih sprezanja, emisijski spektar atoma helija u vidljivom području sadrži mnoštvo linija. Dozvoljeni su samo oni prijelazi za koje vrijedi

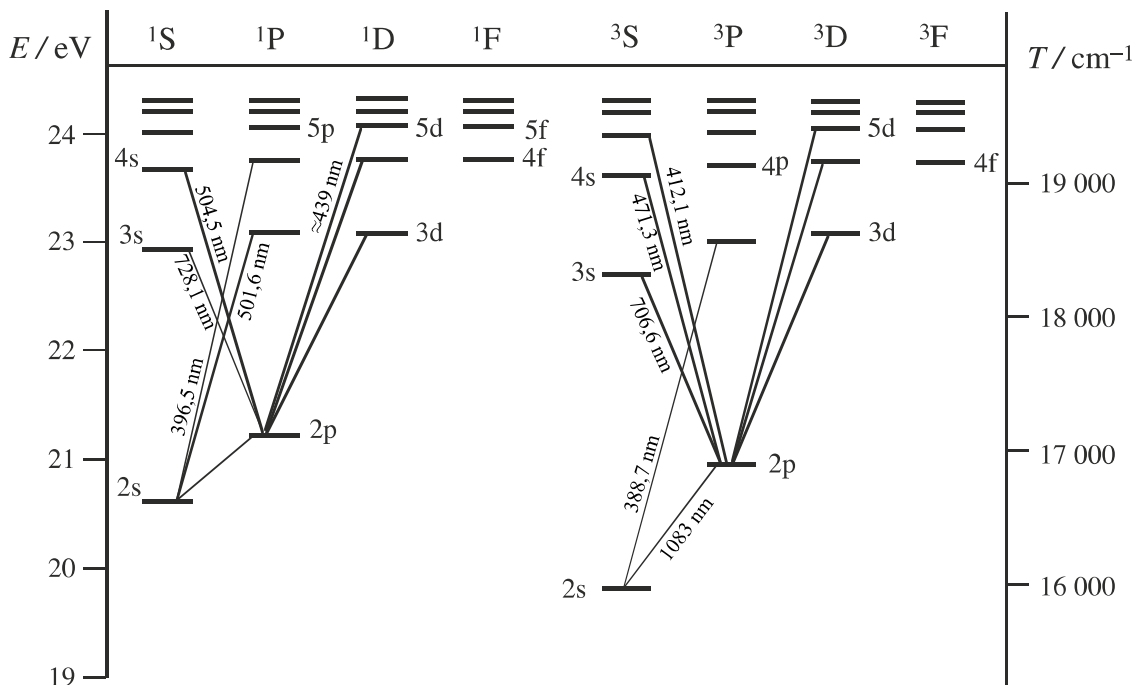
$$\Delta L = 0, \pm 1 \quad (5)$$

$$\Delta S = 0 \quad (6)$$

$$\Delta J = 0, \pm 1. \quad (7)$$

Da bi se pojednostavio prikaz opaženih linija za svaki atom moguće je konstruirati Grotrianov dijagram koji sadrži termove prikazane prema energiji i dozvoljene elektronske prijelaze. Na slici 1 dan je Grotrianov dijagram za atom helija koji prikazuje neke od dozvoljenih

prijelaza u singletnom i tripletnom skupu stanja atoma u vidljivom području elektromagnetskog zračenja.



Slika 1. Grotrianov dijagram za atom helija.

Serijski elektronski prijelazi atoma helija iz nivoa D u nivoe P, odnosno iz P u S nivoe može se opisati empirijskom jednačkom koja slična jednačkom (3)

$$\tilde{\nu} = R_{\text{He}} \left(\frac{1}{(n'' - \delta'')^2} - \frac{1}{n'^2} \right) = \frac{R_{\text{He}}}{(n'' - \delta'')^2} - \frac{R_{\text{He}}}{n'^2}. \quad (8)$$

U toj jednačkom javlja se dodatni parametar δ , tzv. kvantni defekt, orbitale koji je približno konstantan unutar serije. U prijelazima D \rightarrow P, odnosno P \rightarrow S atoma helija elektron "osjeća" efektivni naboj jezgre koja je zasjenjena 1s elektronom te se može reći da takvi prijelazi slična onima u atomu vodika. U slučaju P i D termova vanjski se elektron nalazi dalje od jezgre, izvan prostora 1s elektrona, u potencijalu koji tvori naboj jezgre i sržni (nutarnji) elektron. Serije takvih prijelaza mogle bi se opisati pomoću jednačkom (3) korištenjem Rydbergove konstante za helij, R_{He}

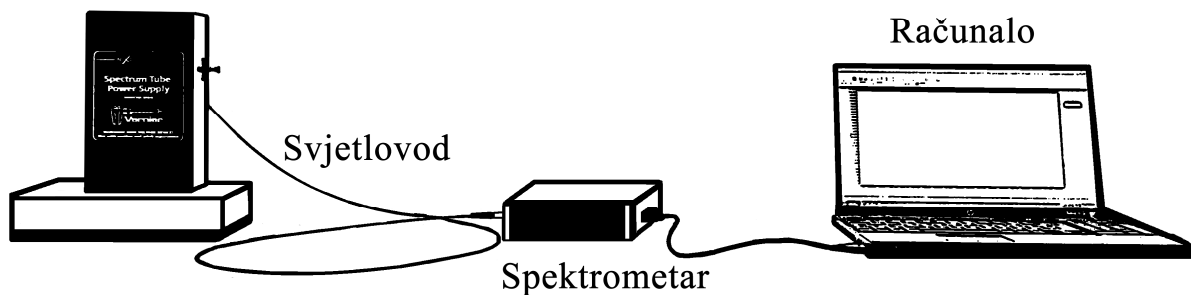
$$R_{\text{He}} = R_{\text{H}} \frac{\mu_{\text{He}}}{\mu_{\text{H}}} = R_{\text{H}} \frac{m_e(2m_p + 2m_n + m_e)}{(2m_e + 2m_p + 2m_n)\mu_{\text{H}}} \quad (9)$$

s efektivnim nabojem jezgre +1. Ipak, položaj najnižih termova u serijama odstupa od onog predviđenog takvom jednadžbom zbog postojeće interakcije dvaju elektrona. Takvo odstupanje opisuje se uvođenjem kvantnog defekta.

IZVEDBA EKSPERIMENTA

U ovoj se vježbi pomoću brzih elektrona generiranih visokim naponom cijepaju molekule vodika iz kojih nastaju pobuđeni atomi vodika. Također se brzim elektronima pobuđuju i atomi helija. Prilikom prelaska atoma iz stanja više u stanje niže energije dolazi do emisije elektromagnetskog zračenja određenih valnih duljina. Emitirano zračenje se pomoću svjetlovoda prenosi do digitalnog spektrometra u kojem se zračenje dispergira i detektira pomoću CCD sklopa (slika 2).

Izvor visokog napona



Slika 2. Shema aparature za snimanje emisijskih spektara.

Umetnite cjevčicu s plinom u odgovarajući utor na izvoru visokog napona. Pokrenite na računalu program za prikupljanje podataka *Avaspec*. Upute za korištenje programa nalaze se uz instrument. Uključite izvor visokog napona i u programu *Avaspec* očitajte pozicije linija u emisijskom spektru. Ukoliko se žele očitati pozicije linija slabog intenziteta nužno je povećati vrijeme ekspozicije.

Tijekom rada cijev se zagrijava te je nakon završetka mjerenja treba ostaviti nekoliko minuta da se ohladi, a onda je izvaditi iz utora izvora visokog napona.

PRIKAZ I OBRADA MJERNIH PODATAKA

Emisijski spektar atoma vodika

1. Otisnite emisijski spektar vodika snimljen pri kraćoj (od 400–700 nm) i pri duljoj (od 350–450 nm) ekspoziciji te asignirajte opažene linije Balmerove serije.
2. Odredite Rydbergovu konstantu za atom vodika iz prikaza $\tilde{\nu}$ naspram $1/n'^2$ na temelju jednadžbe (3). Prvi prijelaz, tzv. α -prijelaz, u Balmerovoj seriji je onaj najintenzivniji u emisijskom spektru vodika u Vis području (crvena linija).
3. Pomoću Rydbergove konstante izračunajte energiju ionizacije atoma vodika koja odgovara prijelazu $n' \approx \infty \leftarrow n'' = 1$.

Rydbergovu konstantu iskažite u cm^{-1} , a energiju ionizacije vodika iskažite u eV.

Emisijski spektar atoma helija

1. Otisnite emisijski spektar helija snimljen pri kraćoj (od 350–1100 nm) i pri duljoj ekspoziciji (od 350–500 nm).
2. Iznad opaženih linija napišite oznake prijelaza za elektronske prijelaze koji su naznačeni na slici 1. Preostale linije vidljive u spektru helija pripadaju singletnoj i tripletnoj seriji prijelaza $n D \rightarrow 2 P$, pri čemu su za svaku seriju vidljive po tri linije. Pronađite pozicije tih linija i označite ih na emisijskom spektru helija. Linije prijelaza $5 \rightarrow 2$ slabijeg su intenziteta, pogotovo ona koja se nalazi blizu 439 nm. Stoga poziciju linija tih prijelaza očitajte pri većim vremenima ekspozicije. Prilikom asignacije prijelaza zanemarite linije pri 394,5 nm, $\approx 436,8$ nm i 700,85 nm, linije u području ispod 385 nm, između 520–570 nm, 595–650 nm i 750–1050 nm. Te linije potječu od emisije atoma kisika i drugih nečistoća u uzorku helija. Zanemarite i sve linije manjeg intenziteta od one koja se nalazi pri otprilike 439 nm.

3. Iz prikaza $\tilde{\nu}$ naspram $1/n^2$ odredite energije ionizacije iz 2^1P_0 i 2^3P_1 stanja atoma helija. Pri tome se poslužite slikom 1 te imajte na umu da linije s najvećim valnim duljinama odgovaraju prijelazima iz stanja za koje je $n'=3$. Odredite jednadžbe dobivenih pravaca i pomoću vrijednosti odsječka pridružite serije singletnim i tripletnim prijelazima koristeći Hundova pravila. Odsječak pravca u jednadžbi (8) odgovara valnom broju ionizacije iz najnižeg stanja u seriji, odnosno prijelazu iz $n' \approx \infty \leftarrow n'' = 2$. Energijska razlika stanja 2^1P_0 i 2^3P_1 odgovara razlici energija ionizacije iz tripletnog i singletnog stanja.

4. Izračunajte kvantni defekt za singletnu i tripletnu seriju koristeći vrijednost Rydbergove konstante za helij izračunane pomoću jednadžbe (9).

Razliku energija između singletnog i tripletnog stanja u heliju iskažite u eV.