

---

## Badanie widm emisyjnych za pomocą spektroskopu przymatycznego (O10)

### 4.11 Badanie widm emisyjnych za pomocą spektroskopu przymatycznego (O10)

Celem ćwiczenia jest poznanie zasady działania spektroskopu przymatycznego, układów optycznych (kolimator, luneta), obserwacja widm emisyjnych liniowych, sporządzenie krzywej dyspersji spektroskopu i na jej podstawie określenie długości fal badanego pierwiastka.

*Zagadnienia do przygotowania:*

- budowa atomu, powstawanie widm atomowych, poziomy energetyczne atomu, związek pomiędzy energią przejścia a częstotliwością i długością fali;
- bieg wiązki światła w pryzmacie;
- kąt odchylenia i kąt najmniejszego odchylenia światła w pryzmacie;
- dyspersja normalna i anomalna;
- budowa, zasada działania i justowanie spektroskopu przymatycznego.

Literatura podstawowa: [1], [14], [15], [44].

#### 4.11.1 Podstawowe pojęcia i definicje

##### Model atomu

Atom zbudowany jest z niewielkiego ciężkiego jądra i elektronów. Ładunek dodatni zgromadzony jest w jądrze, ujemnie naładowane elektrony znajdują się w dużej odległości od jądra w porównaniu z jego rozmiarami. Ruch elektronów opisują orbitale, czyli funkcje falowe będące rozwiązaniem równania Schrödingera. Kwadrat modułu funkcji falowej określa prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w danym punkcie. Z każdym orbitalem związana jest pewna charakterystyczna energia, którą posiada elektron w atomie. Energia ta nie przyjmuje dowolnych wartości, ale jest skwantowana, czyli przyjmuje wartości dyskretne. Przejście elektronu z orbitalu o niższej energii na orbital o wyższej energii związane jest z dostarczeniem energii (wzbudzenie atomu, absorpcja). Natomiast przejście elektronu z orbitalu o wyższej energii na orbital o niższej energii powoduje emisję energii  $E_{em}$  o wartości równej różnicy energii pomiędzy energiami orbitalu początkowego  $E_p$  i końcowego  $E_k$ :

$$E_{em} = E_p - E_k = h\nu, \quad (4.11.1)$$

gdzie:  $h$  – stała Plancka,  $\nu$  – częstotliwość emitowanej fali elektromagnetycznej. Z częstotliwością fali związana jest jej długość  $\lambda = c/\nu$ ,  $c$  – prędkość światła w próżni.

Atomy wszystkich pierwiastków zbudowane są w ten sam sposób, jednakże ze względu na różną liczbę atomową i liczbę elektronów, atom każdego pierwiastka posiada charakterystyczne poziomy energetyczne. W związku z tym, emituje charakterystyczne dla siebie częstotliwości (długości fal) promieniowania elektromagnetycznego. Dzięki temu, poprzez analizę widm emisyjnych można zidentyfikować skład substancji świecącej. Taka procedura nazywa się spektralną analizą widmową. Możliwa jest ona do przeprowadzenia

w przypadku widm wysyłanych przez atomy. Takie widma złożone są z wyraźnie oddzielonych linii nazywanych liniami widmowymi.

Wiele substancji, w zależności od ich budowy mikroskopowej lub warunków w jakich się znajdują, ma bardziej skomplikowane widma. Widma pasmowe wysyłane są przez cząsteczki. Widma te składają się z bardzo blisko siebie leżących linii, które układają się w barwne pasma. Widma ciągłe emitowane są przez rozżarzone ciała stałe, ciecze oraz gazy pod dużym ciśnieniem. Charakter widm emisyjnych zależy od struktury poziomów energetycznych atomów i cząsteczek.

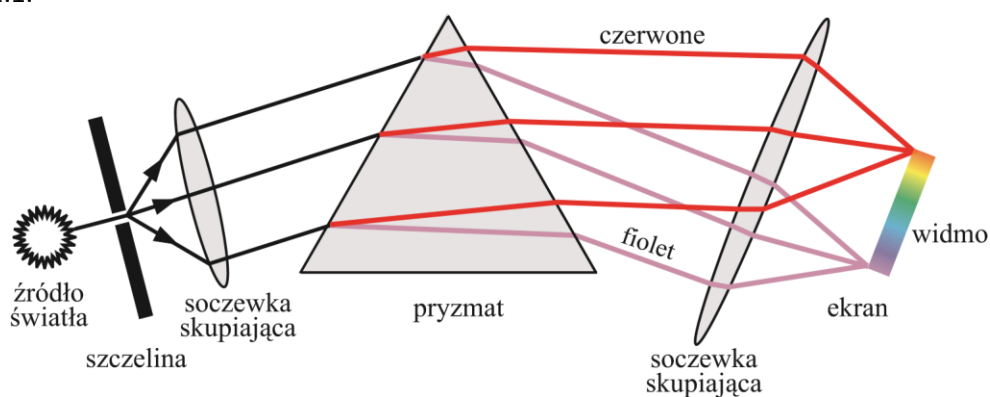
Widma absorpcyjne powstają w wyniku przejścia światła o widmie ciągłym przez ośrodek absorbujący, którym może być ciecz, warstwa gazu lub ciała stałego. Wtedy na tle widma ciągłego widoczne są ciemne linie absorpcyjne. Okazuje się, że linie absorpcyjne występują dla takich samych długości fali, dla których występowałyby linie emisyjne substancji absorbującej.

Aby dowiedzieć się jakie długości fali (lub częstotliwości) wysyła źródło światła trzeba przeprowadzić jego analizę. W tym celu wykorzystuje się zjawisko dyspersji, tzn. zależności współczynnika załamania od długości fali. Jeżeli w badanym zakresie długości fali nie leży obszar pochłaniania, dyspersja jest normalna. Zależność współczynnika załamania  $n$  od długości fali można przedstawić przez:

$$n^2 = A + B/\lambda^2, \quad (4.11.2)$$

gdzie  $A$  i  $B$  – stałe charakterystyczne dla ośrodka. Współczynnik załamania maleje więc wraz ze wzrostem długości fali. W obszarze pochłaniania (w miejscu linii absorpcyjnej), współczynnik załamania zachowuje się inaczej, rośnie wraz ze wzrostem długości fali. Jest to obszar dyspersji anomalnej.

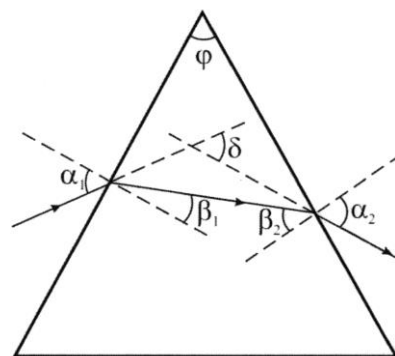
Elementem dyspersyjnym używanym w tym eksperymencie jest pryzmat szklany – podstawowy element spektroskopu. Bieg wiązki światła w pryzmacie przedstawia rysunek 4.11.1.



Rys. 4.11.1: Bieg wiązki światła w pryzmacie.

## Badanie widm emisyjnych za pomocą spektroskopu pryzmatycznego (O10)

Na pierwszej ścianie pryzmatu, padająca wiązka światła ulega załamaniu i rozszczepieniu na barwy składowe. Wychodząc z pryzmatu następuje kolejne załamanie wcześniej rozszczepionych promieni, w związku z czym „odległości” między nimi powiększają się. Używając odpowiedniego układu optycznego możliwa jest obserwacja analizowanego widma. Parametrem opisującym odchylenie wiązki światła w pryzmacie jest kąt odchylenia  $\delta$  (rys. 4.11.2). Jest to kąt zawarty między kierunkiem wiązki wchodzącej do pryzmatu, a kierunkiem wiązki wychodzącej z niego. Relację pomiędzy kątami padania  $\alpha_1$  i  $\beta_2$ , kątami załamania  $\beta_1$  i  $\alpha_2$  i współczynnikiem załamania opisuje prawo załamania światła.



Rys. 4.11.2: Zależności kątowe przy załamaniu światła monochromatycznego w pryzmacie.

$$n = \frac{\sin \alpha_1}{\sin \beta_1} = \frac{\sin \alpha_2}{\sin \beta_2} \quad (4.11.3)$$

Korzystając z rysunku można łatwo znaleźć związki pomiędzy kątami

$$\begin{aligned} \delta &= (\alpha_1 - \beta_1) + (\alpha_2 - \beta_2) \\ \phi &= \beta_1 + \beta_2 \end{aligned} \quad (4.11.4)$$

$$\delta = \alpha_1 - \beta_1 + \alpha_2 - \phi + \beta_1 = \alpha_1 + \alpha_2 - \phi$$

Korzystając z zależności (4.11.3 i 4.11.4) można znaleźć zależność między  $\alpha_2$  i  $\alpha_1$

$$\sin \alpha_2 = n \sin \beta_2 = n \sin(\phi - \beta_1) = n (\sin \phi \cos \beta_1 - \cos \phi \sin \beta_1)$$

$\beta_1$  można zastąpić przez  $\alpha_1$  korzystając z relacji (4.11.3)  $\sin \beta_1 = \frac{\sin \alpha_1}{n}$  wtedy

$$\sin \alpha_2 = \sin \phi \sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha_1} - \cos \phi \sin \alpha_1 \quad *$$

Wyliczając z tego równania  $n^2$  i zastępując  $\alpha_2$  przez  $\delta + \phi - \alpha_1$  otrzymujemy

$$n^2 = \frac{(\sin(\delta + \phi - \alpha_1) + \sin \alpha_1 \cos \phi)^2 + \sin^2 \alpha_1 \sin^2 \phi}{\sin^2 \phi} \quad (4.11.5)$$

Dla stałego kąta padania światła na pryzmat  $\alpha_1$  i stałego kąta łamiącego pryzmatu  $\phi$  otrzymane równanie wiąże kąt  $\delta$  odchylenia wiązki światła po przejściu przez pryzmat ze współczynnikiem załamania  $n$ . Kąt odchylenia  $\delta$  dla zadanej długości fali można wyrazić przez kąt najmniejszego odchylenia  $\delta_m$  oraz pewien kąt  $\gamma$

$$\delta = \delta_m + \gamma. \quad (4.11.6)$$

\* J. Ciborski, M. Sobol, Foton 114(2011)46-49.

Jeżeli kąt  $\gamma$  jest mały to można dokonać przybliżenia  $\sin \gamma \approx \gamma$ ,  $\cos \gamma \approx 1$  i wtedy

$$\sin(\delta + \varphi - \alpha_1) = \sin(\delta_m + \varphi - \alpha_1) + \gamma \cos(\delta_m + \varphi - \alpha_1) \quad (4.11.7)$$

Korzystając z tego, można w równaniu (4.11.5) pozostawić jedynie wyrazy liniowe ze względu na  $\gamma$  zapisując go w postaci

$$n^2 = a_1 + b_1\gamma \quad (4.11.8)$$

W ten sposób wiążemy współczynnik załamania  $n$  z kątem odchylenia  $\gamma$  mierzonym względem kąta najmniejszego odchylenia.

W przybliżeniu małych kątów położenie prążka na skali spektrometru  $x$  jest proporcjonalne do kąta  $\gamma$ . Stąd  $n^2$  jest liniową funkcją położenia linii odczytywaną na skali spektrometru.

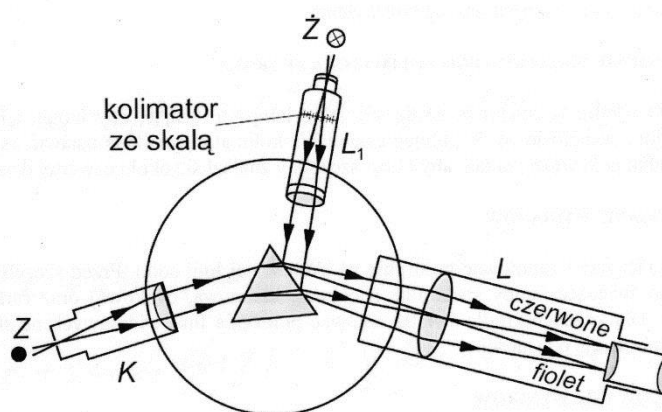
$$n^2 = a_2 + b_2x. \quad (4.11.9)$$

Łącząc równania (4.11.2) i (4.11.9) otrzymujemy zależność liniową odwrotności kwadratu długości fali od odpowiadającego jej położenia linii

$$\frac{1}{\lambda^2} = a + bx. \quad (4.11.10)$$

### Spektroskop

Spektroskop składa się z kolimatora, pryzmatu i lunety (rysunek 4.11.3). Aby zoptymalizować działanie pryzmatu, należy uformować wiązkę światła padającą na pryzmat tak, aby była równoległa. Wtedy wszystkie promienie padają na pryzmat pod tym samym kątem. Do tego służy kolimator  $K$  – układ optyczny zaopatrzony na wejściu w szczelinę o regulowanej szerokości, umieszczonej w ognisku soczewki znajdującej się na wyjściu kolimatora. Po wyjściu z pryzmatu, analizowana wiązka światła wpada do lunety  $L$ , w której dzięki układowi soczewek możemy oglądać obraz szczeliny w tylu kolorach, ile długości fali znajduje się w świetle padającym na szczelinę.



Rys. 4.11.3: Schemat spektroskopu.

## Badanie widm emisyjnych za pomocą spektroskopu pryzmatycznego (O10)

---

Taka konstrukcja spektroskopu umożliwia obserwację widm optycznych. Aby zamienić spektroskop na spektrometr, zaopatrzone to urządzenie w układ optyczny  $L_1$  zawierający podziałkę liniową niemiękką. Wiązka światła białego, skierowana do takiego układu niesie obraz skali, który zostaje odbity od ściany pryzmatu i trafia do lunety razem z widmem analizowanego światła. Można więc określić położenie na skali każdej widocznej linii widmowej.

Jeżeli oświetlimy szczelinę światłem lamp spektralnych, których długości fal są znane, to w wyniku przyporządkowania każdej z nich położenia na skali liniowej można wykreślić tzw. krzywą dyspersji pryzmatu umieszczonego w spektroskopie, tzn. zależność długości fali od jej położenia na skali. Stosując kolejno kilka lamp spektralnych, otrzymamy dostatecznie dużo punktów, aby wykreślić gładką krzywą. Krzywa dyspersji daje możliwość określenia długości fali dowolnej obserwowanej linii widmowej, jeżeli znamy jej położenie na skali spektroskopu. Jest więc krzywą kalibracyjną używanego przyrządu.

### 4.11.2 Przebieg pomiarów

Przyrządy: spektroskop pryzmatyczny, lampy spektralne (Na, Cd, Zn, Hg) oraz rurki Geisslera (He, Ne).

#### Justowanie spektroskopu

Zdjąć osłonę i wyjąć pryzmat. Ustawić lunetę „na nieskończoność”. Wykonuje się to patrząc bezpośrednio przez lunetę na odległy przedmiot. Należy ustawić ostry obraz przedmiotu regulując ustawienie obiektywu lunety. Jaki jest wtedy bieg promieni przed wejściem do lunety i gdzie powstaje obraz „odległego przedmiotu”?

Ustawić ostry obraz krzyża z nici pajęczych (za pomocą okularu lunety). Sprawdzić, czy nie występuje paralaksa, tzn. czy krzyż nie przesuwa się względem osi lunety przy niewielkim ruchu oka w prawo lub w lewo.

Ustawić kolimator i lunetę współosiowo. Szczelinę kolimatora oświetlić lampą sodową. Ustawić taką odległość szczeliny od soczewki kolimatora, aby obraz szczeliny obserwowany przez lunetę był ostry. Obraz szczeliny ma być pionowy, znajdować się w środku pola widzenia i na przecięciu krzyża z nici pajęczych. Szerokość szczeliny kolimatora należy wyregulować tak, aby obraz był wąski ale wyraźny. Od tego momentu nie wolno wykonywać żadnych regulacji lunety, a w kolimatorze można zmieniać tylko szerokość szczeliny.

#### Ustawienie pryzmatu na kąt najmniejszego odchylenia

Pryzmat zamocować na stoliku spektroskopu w sprężynującym uchwycie. Odnaleźć obraz szczeliny utworzony przez promienie odchylone przez pryzmat. Obracać pryzmat wokół osi równoległej do jego podstawy (matowa ścianka), przechodzącej przez punkt przyłożenia sprężynującego uchwytu – wtedy obraz szczeliny zmienia położenie, przesuując się względem środka pola widzenia w prawo lub w lewo. Przy przesuwaniu się w lewo istnieje

---

„punkt zwrotny”, w którym obraz szczeliny zaczyna przesuwac się w przeciwną stronę, pomimo obrotu pryzmatu wciąż w tym samym kierunku. To położenie pryzmatu odpowiada kątowi najmniejszego odchylenia. Proszę zastanowić się dlaczego?

#### **Ustawienie dodatkowego kolimatora ze skalą**

Oświetlić kolimator ze skalą specjalną lampą uważając, aby lampa i kolimator były ustawione współosiowo. Regulując ustawienie kolimatora ze skalą ustawić ostry obraz skali na środku pola widzenia tak, aby obraz szczeliny znalazł się około czwartej działki skali.

#### **Wykonanie pomiarów**

Odczytać i zanotować położenie na skali żółtej linii sodu. Przed szczeliną umieszczać kolejno świecące lampy spektralne (rtęciową, kadmową, cynkową) oraz rurkę Geisslera z helem. Dla każdego źródła światła notować położenia linii widmowych na skali, jej barwę oraz informację o jasności. Widma obserwowane dla każdej używanej lampy przedstawione są w uzupełnieniu A.4.

#### **4.11.3 Opracowanie wyników**

Przypisać długości fali obserwowanym liniom widmowym pochodzącym z trzech wybranych źródeł światła, korzystając z dostępnych tabeli lub tablic linii widmowych [27]. W ten sposób każda linia spektralna będzie opisana parą liczb – położenie na skali oraz długość fali. Położenie linii na skali jest obarczone błędem odczytu, związanym m. in. z szerokością szczeliny i błędem paralaksy – należy oszacować te błędy w czasie wykonywania ćwiczenia i uwzględnić rysując krzywą dyspersji. Narysować krzywą dyspersji, czyli zależność długości fali od jej położenia na skali.

Sporządzić także wykres zależności odwrotności kwadratu długości fali od odpowiadającego jej położenia linii. Korzystając z regresji liniowej do punktów pomiarowych dopasować prostą zgodnie z równaniem (4.11.10). Na podstawie otrzymanych współczynników regresji obliczyć długości fali oraz niepewności pomiarowe dla przejść elektromagnetycznych czwartego źródła światła (nieużywanego do wykreślenia krzywej dyspersji). Otrzymane wyniki należy porównać z wartościami tablicowymi i skomentować.