

5. Hidrogén és alkálifémek spektruma

Kovács György

2013. április

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	2
2. Hidrogén atom színeképe	2
3. Alkáli atomok spektruma	4
4. Spektroszkópok működése	5
5. A mérés során alkalmazott fényforrások.	9
6. Gyakorló kérdések	10
7. Mérési feladatok	11
7.1. Grotrian-diagramok	11

1. Bevezetés

Az ember egyik csodálatos képessége, hogy az elektromágneses sugárzás egy bizonyos hullámhossznyi tartományba eső részét, a fényt, érzékeli, és a legősibb összetett optikai rendszerrel és spektroszkóppal, a szemmel, feldolgozza, és információvá alakítja. Pontosan, hogy miért ez a tartomány fontos a látás szempontjából, hagyjuk meg más tudomány számára. A „spektrum” elnevezés, ami latinul látványt jelent, Newtontól származik, aki egy résen áthatoló napsugár útjába prizmat helyezett, és gyönyörködött az ily módon létrejött szín pompás jelenségben. Elektromágneses sugárzás a világon mindig jelen van, és a klasszikus elektrodinamika alapján tudjuk, hogy az anyag gyorsuló töltései sugároznak, és folytonos eloszlású spektrumot adnak. Fraunhofer volt első, aki vonalas színeképet látott. Bunsen az elemek spektroszkópiai megfigyelésének egyik úttörője volt, és munkássága nyomán a színeképelemzés a fizika külön tudományává fejlődött. A spektrumvonalak egyértelműen jellemeznék egy-egy kémiai elemet, sőt vonalaik alapján fedeztek fel új elemeket. Az atomok vonalas színeképe, és a színeképvonalak között megállapítható tapasztalati összefüggések a modern fizika számára az egyik legfontosabb serkentő tényezőnek, és egyúttal az atomokra vonatkozó elméletek fontos próbakövévé váltak. A klasszikus fizika keretein belül az atomok vonalas színeképe magyarázata nem lehetséges. A félklasszikus Bohr-, illetve Bohr–Sommerfeld-féle atommodell jól leírja a hidrogén és közelítőleg az alkáli atomok színeképe főbb vonásait, de a színeképek finomabb szerkezetének kvantitatív magyarázata csak a modern kvantumelmélet eszközeivel lehetséges. A modellek lényege, hogy az atomok elektronállapotai kvantumszámokkal jellemezhetők, és ezekhez az állapotokhoz meghatározott, diszkrét energia tartozik. Az alapállapotban lévő atom elektronjai a Pauli elv által megengedett legalacsonyabb energiaállapotokat foglalják el, és gerjesztéskor a kiválasztási szabályoknak is megfelelően az atom egy vagy több elektronja magasabb energia állapotba ugrik. Ha a gerjesztett elektronok egyike alacsonyabb energia állapotba kerül, akkor az energiakülönbségnek megfelelő foton sugárzódik ki, amit spektroszkópiailag észlelünk, mégpedig úgy, hogy fennáll a

$$\Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

összefüggés, ahol ν a kisugárzott fény frekvenciája, h pedig a Planck-állandó és λ a hullámhossz, c a fénysebesség.

2. Hidrogén atom színeképe

A hidrogénatom a legegyszerűbb elem, csupán egy protonból és egy elektronból áll. A Bohr-modell szerint az elektron impulzusmomentuma kvantált, $\frac{h}{2\pi}$ egész számú többszöröse. E feltétel és az elektron-proton közti vonzó Coulomb kölcsönhatást figyelembe

véve a hidrogénatomombeli elektron lehetséges energianszintjei:

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

ahol e az elektron töltése, m_e a tömege, ϵ_0 a vákuum permittivitása, és n a főkvantumszám. Külső tér nélkül hidrogénatomban az elektron energiája csak a főkvantumszámtól függ. A

$$T_n = -\frac{E_n}{hc}$$

mennyiségeket termeknek is nevezzük. Különbőségük megegyezik a kisugárzott fény hullámhosszáinak reciprokjával. a (2) összefüggést behelyettesítve az (1)-be, kapjuk, hogy

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = R_\infty \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (3)$$

ahol R_∞ a végtelen tömegű mozdulatlanak tekinthető atom Rydberg-állandója, n és m pozitív egész számok. Természetesen m nagyobb, mint n . A (3)-as kifejezést felhasználva nem kapunk teljes egyezést a spektroszkópiai adatokkal. Ennek oka, hogy az elektron nem a proton, hanem az elektron-proton rendszer közös középpontja körül kering. A részletes számítások szerint a hibát korrigálhatjuk, ha az elektron tömeget a redukált tömeggel helyettesítjük, és így:

$$R_H = R_\infty \cdot \left(1 + \frac{m_e}{m_p} \right)^{-1} = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \cdot \left(1 + \frac{m_e}{m_p} \right)^{-1}. \quad (4)$$

Ha az összes olyan átmenetet tekintjük, ahol n rögzített és m nagyobb, mint n , akkor a (4)-gyel módosított (3) összefüggés egy-egy színképsorozatot ír le. Az $n = 2$, és az n kettőnél nagyobb egész számokhoz tartozó sorozat a Balmer-sorozat. Az akkori spektroszkópiai adatokat elemezve J. Balmer 1885-ben találta meg a hidrogén vonalaira a róla elnevezett összefüggéseket. A Balmer-sorozat átmenetei a látható fény tartományába esnek, az $n = 1$ átmenetei, a Lyman-sorozat az ultra-ibolya, a többi n -hez tartozók átmenetek az infravörös tartományba esnek. a (4)-es összefüggésből következik, ha egy hidrogénhez hasonló, de más tömegű mag körül keringő elektront vizsgálunk, akkor a redukált tömegben szereplő m_p helyett az új mag tömegét kell írni. Ha az új mag egy protonból és egy neutronból álló rendszer, amit deutériumnak hívunk, akkor a deutérium vonalai nagyon közel lesznek a hidrogénéhez és

$$\frac{\lambda_H}{\lambda_D} = \frac{1 + \frac{m_e}{m_p}}{1 + \frac{m_e}{m_p + m_n}}. \quad (5)$$

A hullámhosszuk arányából, a proton tömegét egyenlővé téve a neutronéval, meghatározható a proton és elektron tömegének aránya. Harold Urey a hidrogén spektrumát

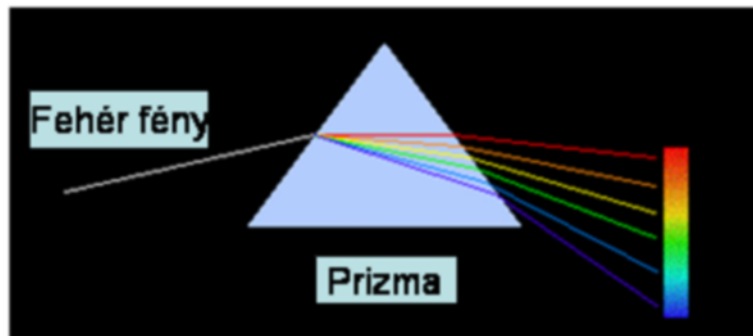
vizsgálva, találta meg a hidrogén vonalai mellett lévő kis intenzitású vonalakat és fedezte fel a nehéz hidrogént, amiért 1934-ben kémiai Nobel-díjat kapott.

3. Alkáli atomok spektruma

Az alkáli atomok termjei sok egyezést, de különbséget is mutatnak a hidrogén atommal. Az egyezés oka, hogy az alkáli atomok külső héján egyetlen elektron található, a többi elektron pedig zárt nemesgáz szerkezetű belső héjat alkot. Az atommag és a betöltött héjak együttesen alkotják az atomtörzset, és az elektron az atomtörzshöz, mint effektív maghoz kapcsolódik. A legkülső elektron a vegyértékelektron, mert ez vesz részt a kémiai kötésekben, de világító elektronnak is nevezik, mert az alkáli atomok optikai színképei ennek az elektronnak a gerjesztésével keletkeznek. Az eltérés oka, hogy míg nagyobb távolságban a világító elektron centrális Coulomb teret érez, de az atomtörzs közelébe kerülve deformálja azt, s így már egy Coulomb potenciálra szuperponálódott dipól, vagy kvadrupól térben mozog. Ezáltal, az energiaszintek mellék kvantumszám szerinti elfajulása megszűnik, és a hidrogénnél tapasztalt energiaszintek szétválnak. Az alkáli atomok spektrumában léteznek egymáshoz közeli dublett szerkezetű vonalak. Ennek az oka, hogy az elektronnak saját, spin és pálya impulzusmomentuma van, amikhez mágneses momentum is tartozik. A két mágneses momentum kölcsönhatása is befolyásolja a termeket. Hidrogén esetében szinten van spin-pálya kölcsönhatás, de a termeket alig befolyásolja. Nézzük a nátrium nagyon jellegzetes sárga vonalpárját, dublettjét. A $3s$ pálya $l = 0$ és a $3p$ pálya $l = 1$ pályamomentumához tartozó szintek a Bohr-modell szerint azonosak lennének, de a Schrödinger-egyenlet alapján számított pálya átfedések, és a relativisztikus effektusok miatt a különböző l pályákhoz más energiaérték tartozik. A dublett szerkezet viszont a spin és pálya momentumok eredő impulzusmomentumától függ, amit j belső kvantumszámmak neveznek. A spin csak paralel vagy antiparalel lehet a pályamomentummal, ezért az $l = 1$ pályamomentumhoz $j = 3/2$ vagy $j = 1/2$ érték tartozik, az $l = 0$ pályamomentumhoz viszont j pozitív volta miatt csak $j = 1/2$ érték tartozhat. Az A. függelékben lévő (A.12) egyenletre hivatkozva közöljük az alkáli atomok termjeinek különbségét:

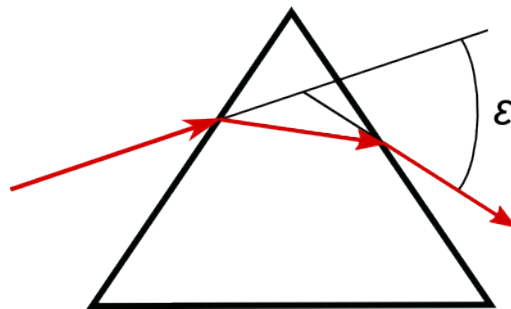
$$T_{n,j} = -R_M \frac{Z^{*2}}{n^2} \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^{*2}}{n} \cdot \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \right], \quad (6)$$

ahol RM a (4) alapján számítható, ha a proton tömegét az M magtömeggel cseréljük fel. Z^* az effektív magtöltés azt jelenti, hogy a világító elektron nem a $Z - 1$ elektron által leárnyékolt mag terében, hanem annál nagyobb Z^* töltésű mag terében mozog. Az alkáli atomok P állapotában Z^*



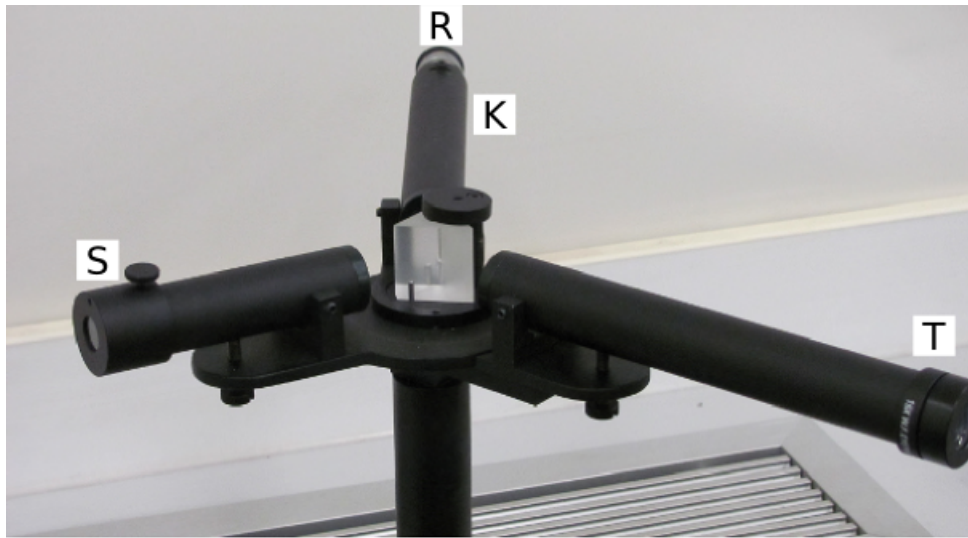
2. ábra. A prizma felbontja a fényt.

A prizma anyagát a diszperziója jellemzi: $D_n(\lambda) = dn/d\lambda$. A diszperzió az anyag törésmutatójának hullámhossz szerinti deriváltja. A prizma színbontó képességét a legjobban a szögdiszperzió írja le. A szögdiszperzió definíciója: $D_\epsilon(\lambda) = d\epsilon/d\lambda$, ahol ϵ a prizma eltérítése, más néven a deviációja, a belépő és a kilépő fénysugár közti szög (3. ábra).



3. ábra. A deviáció szemléltetése

Nagyon fontos jellemzője a prizmának a felbontóképessége, $R_s = \lambda/d\lambda$, ahol $d\lambda$ az egymás melletti, még épp megkülönböztethető két vonal hullámhossza közti különbség. A felbontóképesség javítható a prizma alapjának, a bázisának és a törőszögének a növelésével, de az utóbbit 60° -nál nem szokták nagyobbra választani, mert a reflexió miatt a fényintenzitás vesztesége is növekszik. Minden prizma igaz, hogy az elkerülhetetlen leképzési hibák akkor a legkisebbek, ha a fénysugár a prizma bázisán párhuzamos a bázissal. Ekkor minimális a hiba, vagy deviáció. A 4. ábrán látható egyszerű felépítésű Bunsen-féle prizmaspektroszkóp ezt a feltételt nem biztosítja, de könnyen kezelhető. A spektroszkóp részei az R rész, a K kollimátor, ezeken keresztül jut a fény a prizma és a T spektrum megfigyelésére szolgáló távcső. Az S skála bevetítő cső egy skálát vetít a T távcsőbe. A T távcső kis szögben mozgatható, így ez az eszköz kis pontosságú, gyors analízisre alkalmas.

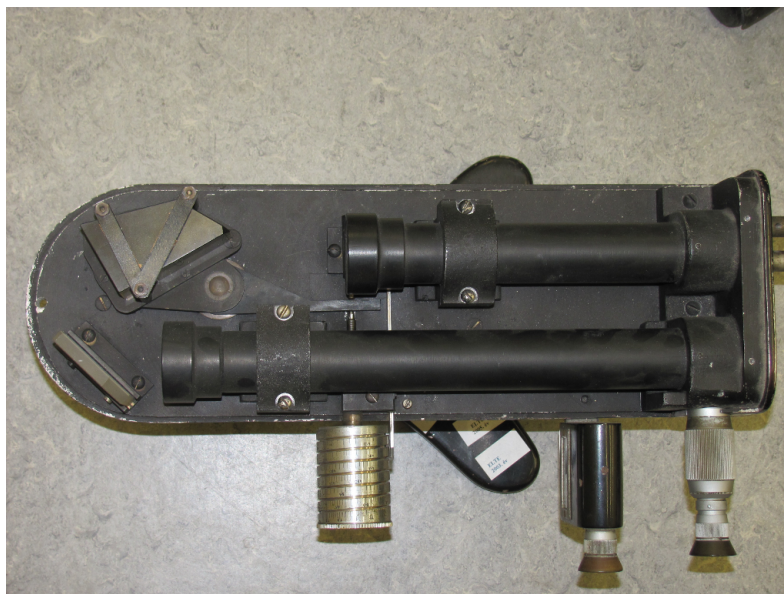


4. ábra. A Bunsen-féle prizmás spektroszkóp fényképe

A minimális deviáció hullámhossz függetlenségét olyan mechanikával lehetne megoldani, ami egy helyben hagyja a kollimátort, a rést és a fényforrást, ugyanakkor a prizmat $d\alpha$ szögű elforgatásával egyidejűleg a T távcsőt $2d\alpha$ szöggel fordítja el. A bonyolult mechanika helyett azonban egy speciális prizmával is megoldható, hogy minden sugármenet a bázissal párhuzamos legyen. Erre az 5. ábrán látható Abbe-féle négyszög prizma a megfelelő megoldás. Abbe a 60° -os törőszögű prizmat kettévágta és az egyik felet a másik bázisára helyezte és kiegészítette egy egyenlő szárú derékszögű háromszög prizmával az 5. ábrán látható módon. A három egymáshoz illesztett háromszögből képzett prizma BEC prizma BC szakasza tükröként szolgál, és 90 fokkal elfordítja a bejövő sugarat. A kollimátor és a távcső helye mindig fix, és a prizmát kell elforgatni, hogy a bázissal párhuzamos sugarat kapjunk.

A spektrum vizsgálatát az Abbe-prizmával ellátott Török-Barabás-féle TB-2 típusú spektroszkóppal végezzük. A spektroszkóp belső szerkezete a 6. ábrán látható.

A spektroszkópba a jobb felső oldalon lévő résen keresztül lép be a fény. A rés nyílása szabályozható. A rés rácsatlakozik a kollimátor csőre, amely végén található a kollimátor lencse. A lencse akromatikus, azaz a teljes spektrum tartományban azonos gyújtótávolságú. A rés a kollimátor-lencse fókuszában van. A kollimátor-lencse a résről érkező sugarakat párhuzamosan továbbítja az A Abbe-prizmára. A színeire bontott fény a 45° -os P tükörrre, onnan pedig a T távcső tárgylencsére jut, majd pedig a távcső zárt csövében folytatja útját, ahol egy pentagonál-prizma a felbontott fényt úgy vetíti a távcső szálkereszttel ellátott szemlencsére, hogy a sugarak jobb-bal irányát nem cseréli összességében fel, így a megjelenő színek vonalainak hullámhossza a nemzetközi gyakorlatnak megfelelően balról jobbra nő. A fénysugár végül a távcső szemlencsére jut.



6. ábra. Török-Barabás-féle TB-2 típusú spektroszkóp belső szerkezeti képe

5. A mérés során alkalmazott fényforrások.

A mérés során fényforrásként *spektrállámpákat* használunk. Ezek spektroszkópiai célokra tervezett kisülési csövek. A hidrogén illetve deutérium színeképét 150 Pa nyomású speciális Geissler-csővel állítjuk elő. Ebben a csőben a pozitív oszlop fényét használjuk fényforrásként. A középső rész kapilláris cső, itt az előállított fényűrűség nagyobb. A lámpák működéséhez 1500 V nagyfeszültség szükséges. A lámpák a tápegység bekapcsolásával működőképesek. Az alkáli fémek, a higany és a kadmium színeképének előállításához fémgőz-lámpákat használunk. A fémek szobahőmérsékleten nem gáz halmazállapotúak, és atomjaik csak a lámpák bemelegítése során kezdenek kellő sűrűségű gőzfázist képezni. A lámpa működéséhez először a fémet el kell párologtatni, vagy legalábbis kellően magas koncentrációt létrehozni benne. Az egyik megoldás, hogy kezdetben több ezer voltos indítófeszültséget kapcsolunk a lámpára, és amikor már elegendő töltéshordozó van, akkor a lehet a feszültséget csökkenteni. A gyakorlatban másik eljárás terjedt el. A lámpák készítésekor a két főelektróda mellé egy segédelektródát is elhelyeznek, amelyek a lámpába épített ellenállásokon keresztül csatlakoznak az áramvezetékhez. A fémgőz-lámpák néhány kPa-nyi kisnyomású nemesgázt is tartalmaznak. A lámpa sarkaira áramkorlátozó előtét-ellenálláson keresztül kapcsoljuk a tápfeszültséget. Ekkor a segédelektródák és a főelektróda közt meginduló néhány milliamperes áram hatására a cső melegedni kezd. A folyamat végére a fém egy része elpárolog és beindul a vezetés, az áram amper nagyságú lesz. Előtét-ellenállásnak izzólámpát használunk, ami az áram növekedésekor lecsökkenti a lámpára jutó feszültséget, ugyanis az izzólámpa ellenállása a lámpa hőmérsékletével, s

így a rajta átfolyó árammal nő. Kezdetben nagy előtét-ellenállást alkalmazunk, amit egy 3 állású kapcsolóval fokozatosan csökkenthetünk. Először mindig a legnagyobb ellenállást kapcsoljuk be és némi várakozás után kapcsolhatjuk a következő kisebb ellenállás fokozatot. A kisülési csövek ultraibolya sugárzást is kibocsátanak. A spektrállámpák ezért fémházba vannak helyezve, és felhelyezhetők a TB-2 spektroszkópra. **Közvetlenül ne nézzen a lámpa fényébe, mert kötőhártya gyulladást okozhat!** A lámpák színképeiben különböző intenzitású vonalak vannak. Az emberi szem működése miatt célszerű sötétben dolgozni, így a kisebb intenzitású vonalakat is észleljük. A vonalak fényessége a rés nyitásával növelhető, de ekkor a vonalak kiszélesednek, és a leolvasás kevésbé pontos. A leolvasást úgy célszerű végezni, hogy a dobot kiindulásakor a legkisebb hullámhosszú állásba forgatjuk és széles rés mellett a hullámhosszt a dob forgatásával, lassan növeljük. Mikor a látómezőbe megjelenik egy vonal, a rést a lehető legkisebbre szűkítjük, hogy a vonal még látható legyen és rávisszük a szátkeresztre. Leolvassuk a mutató állását a dobon. A dob beosztása nem egyenletes, alsó tartományban a fél, felsőbb tartományban nanométeres a vonalbeosztás. Ezt a pontosságot fokozni tudjuk a két beosztás közti távolság megbecsülésével.

6. Gyakorló kérdések

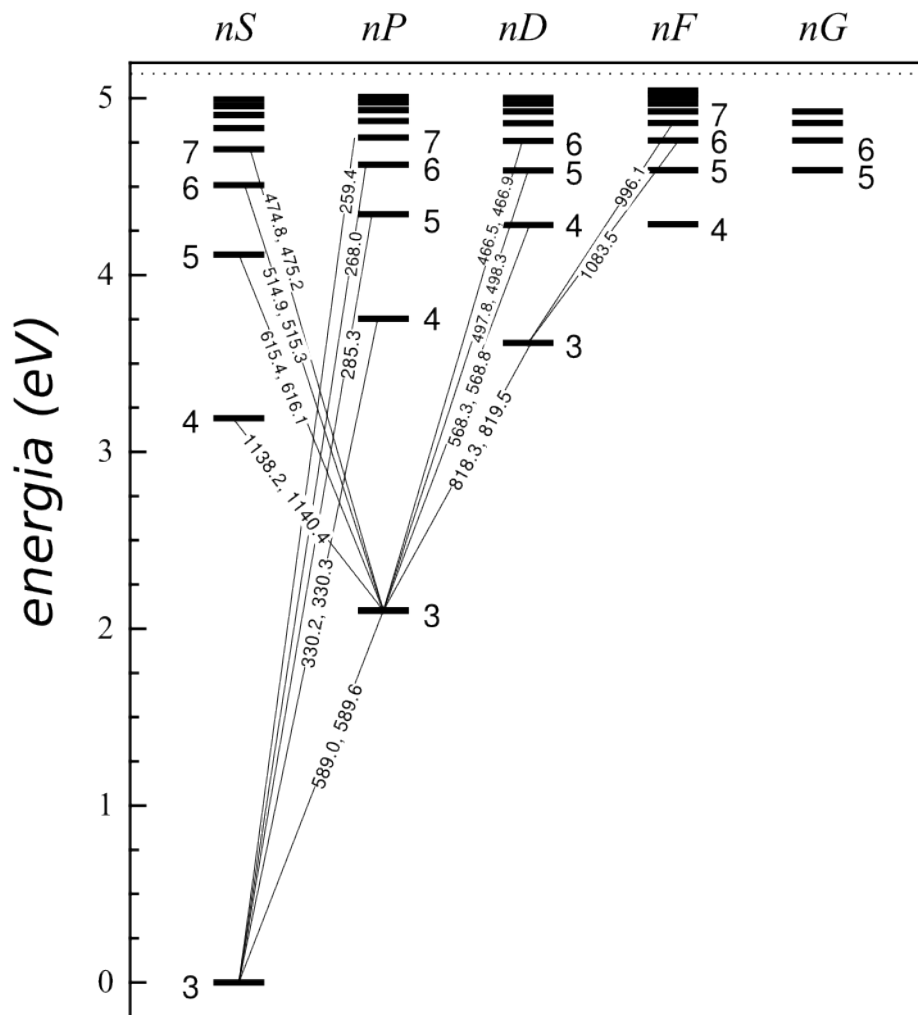
1. Mik a Bohr-modell állításai?
2. Milyen energiaszintek lehetségesek hidrogénre a Bohr-modell alapján?
3. Mi a Rydberg-állandó?
4. Hogyan tudja megmérni a proton és elektron tömegarányát?
5. Alkáli atomoknál miért függ az elektron energiája a mellékkvantumszámtól?
6. Mi a finomszerkezeti állandó?
7. Hogy épül fel a Bunsen-spektroszkóp?
8. Mi az Abbe-prizma és miért használják a TB-2 spektroszkópban?
9. Hogyan működnek a spektrállámpák?
10. Mik a Grotrian-diagramok?
11. A prizma felbontóképessége 400 nm-en 16000, 800 nm-en 4000. Hol érdemes ez alapján mérni a deutérium-hidrogén lámpa vonalait, ha különbségük 0,1 nm?

7. Mérési feladatok

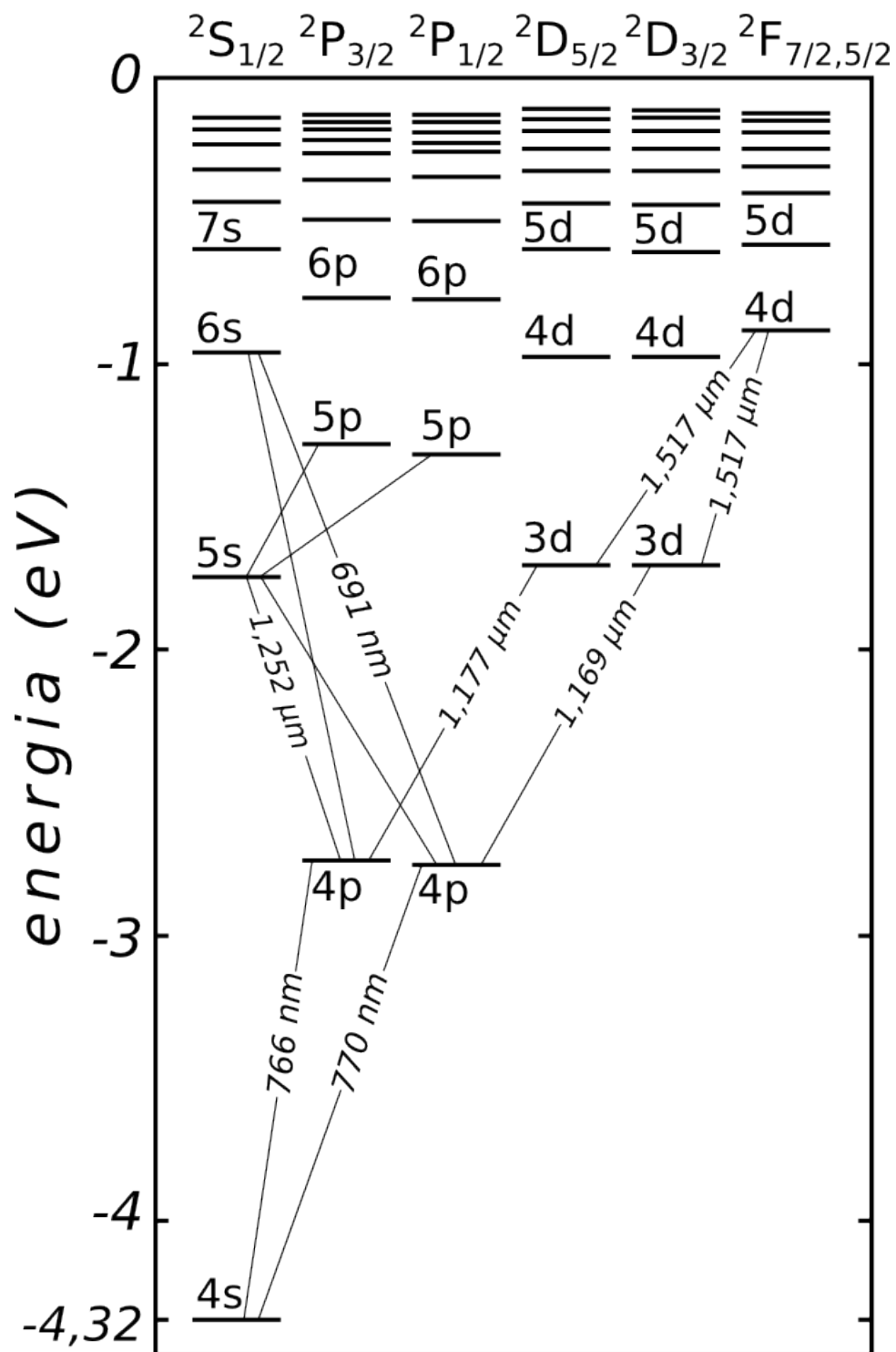
Mérések előtt a Bunsen-féle spektroszkóppal végezzen tájékoztató mérést! Ezzel a készülékkel a lámpák teljes spektrumát egyben látja, természetesen jóval kisebb felbontásban, mint a TB-2-vel.

- A higany- és kadmium-lámpa segítségével a mechanikai hibák kiküszöbölésére kalibráljuk a spektroszkópot! Vegye fel mindkét lámpa összes vonalát!
- A Hg és Cd mért vonalaihoz keresse ki a spektrálvonal táblázatból a mért vonalak és a valódi vonalak különbségét és ábrázolja egy közös grafikonon a mért vonalak függvényébe! A további mérések vonalaikat korrigálni kell majd. Ezt lineáris interpolációval végezze. Egy új mért vonal hibáját a kalibrációban őt közrefogó szereplő két vonal hibáiból határozza meg, feltételezve, hogy e kis szakaszon a hiba lineárisan változik. Minden mért vonalat a hozzá tartozó hibával korrigáljon!
- Mérje meg a hidrogén lámpa és a deutériumos lámpa vonalas színképét! A Balmer-sorozat minden egyes vonalaiból határozza meg az R_h Rydberg-állandót és azok átlagát!
- A proton és az elektron tömegének aránya (4) alapján kiszámítható. Számítsa ki, vagy becsülje meg a deutérium-hidrogén lámpa vonalaiból ezt az arányt!
- Határozza meg a Planck-állandót a (3) és a (4) egyenletek felhasználásával!
- Vegye fel a Na, K, Ru lámpák spektrumát!
- Azonosítsa a mellékelt Grotrian-diagramok (7., 8., 9. ábrák) alapján az átmeneteket!
- Határozza meg a Na dublettjéből az α finomszerkezeti állandót a (6) összefüggés segítségével!

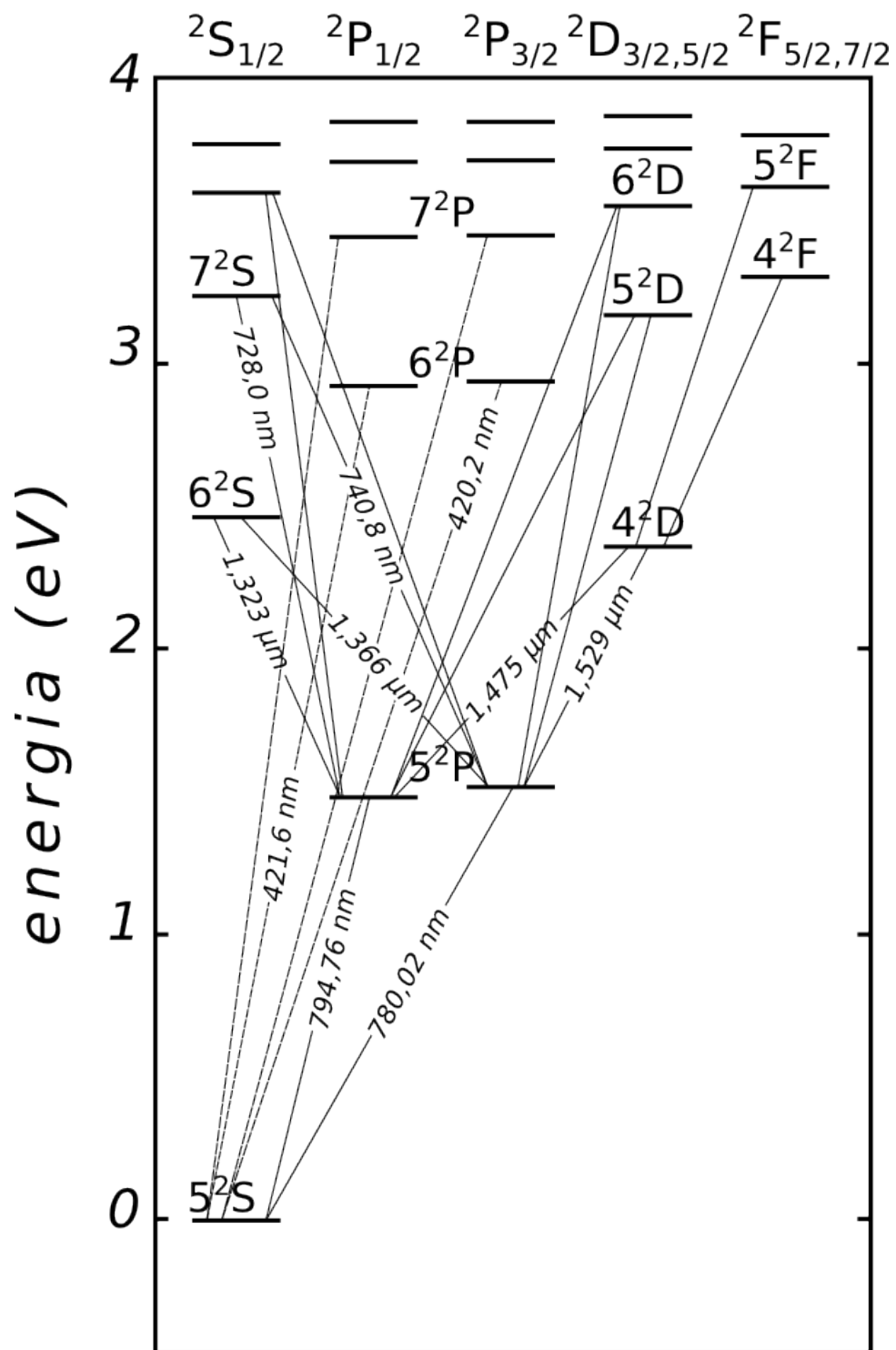
7.1. Grotrian-diagramok



7. ábra. Na Grotrian-diagram



8. ábra. K Grotrian-diagram



9. ábra. Rb Grotrian-diagram