

## ĆWICZENIE NR 72B (Teoria)

### WYZNACZANIE STAŁEJ RYDBERGA I MASY ZREDUKOWANEJ ELEKTRONU ZA POMOCĄ SPEKTROSKOPU

**Cel ćwiczenia:** poznanie zasady działania spektroskopu oraz metody wyznaczania stałej Rydberga i zredukowanej masy elektronu.

**Zagadnienia:** widma optyczne, serie widmowe wodoru, model atomu Bohra, fale de Broglie'a, poziomy energetyczne atomu, atomy wodoropodobne. (zob. też ćwiczenia: 72, p.72.1 i 42, p.42.1).

#### 72B.1. WPROWADZENIE

Substancje pobudzone do świecenia wysyłają (emitują) charakterystyczne dla siebie promieniowanie elektromagnetyczne, które zawiera w sobie ogromną ilość informacji o atomach tej substancji. Aby tę informację uzyskać, należy wiązkę promieniowania rozłożyć (rozszczyć np. w pryzmacie) w widmo (*spektrum*), a następnie przeanalizować w nim zależność zmian natężenia promieniowania od długości fali  $\lambda$  lub od częstości  $\nu$ . Widma promieniowania, obejmujące umowny zakres długości fal od ultrafioletu – UV ( $\lambda \approx 5 \times 10^{-9} \text{ m} = 5 \text{ nm}$ ) do dalekiej podczerwieni – IR ( $\lambda \approx 3 \times 10^{-4} \text{ m} = 3 \times 10^5 \text{ nm}$ ), nazywane są widmami optycznymi. Z zakresu widm optycznych wyłączone jest, ze względu na odmienną naturę, promieniowanie X o długości fal poniżej 10nm. Wąski zakres promieniowania elektromagnetycznego (umownie 380 – 780nm) rejestrowany przez oko ludzkie nazywamy światłem.

Aby substancję, w szczególności atomy substancji, pobudzić do świecenia, należy jej przekazać odpowiednią ilość energii. Może to się odbywać kosztem np. pochłonięcia promieniowania elektromagnetycznego przez atom. Promieniowanie elektromagnetyczne, zgodnie z koncepcją M. Plancka (1858 – 1947) rozszerzoną później przez A. Einsteina (1879 – 1955), rozprzestrzenia się, jest pochłaniane (absorbowane) oraz wysyłane (emitowane) w postaci kwantów (minimalnych porcji energii) zwanych też fotonami. Energia  $E$  przypisana pojedynczemu kwantowi jest proporcjonalna do częstotliwości promieniowania  $\nu$ :

$$E = h\nu,$$

gdzie  $h = 6,626 \times 10^{-34} [\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$  jest stałą, znaną jako stała Plancka.

Oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z materią (absorpcja, emisja światła) sprowadza się zatem do oddziaływania fotonów z cząstkami budującymi tę materię. Cząstka materii w elementarnej akcji absorpcji fotonu uzyskuje całą jego energię  $h\nu$  stając się tzw. cząstką wzbudzoną. W elementarnej akcji emisji wzbudzona cząstka materii uwalnia nadmiar energii tj. wypromieniowuje foton o energii  $h\nu$ .

Aby zdać sobie sprawę z wielkości kwantu, obliczmy jego energię z zależności  $E = h\nu$ . Dla światła czerwonego otrzymujemy 1,8 eV, dla zielonego – 2,5 eV a dla światła

niebieskiego – 3 eV. Są to energie wystarczające do pobudzenia atomu czy nerwu w siatkówce oka. Oko ludzkie jest tak czułe, że reaguje na pojedynczy kwant światła. Gdy patrzymy na zapaloną świecę, do naszego oka wpada około  $10^{10}$  kwantów światła widzialnego na sekundę. Gdy robimy zdjęcie, na kliszę fotograficzną pada około  $10^{12}$  kwantów ale już około 10 kwantów światła niebieskiego pozostawia na niej ślad. Przechodząc do promieniowania podczerwonego (ciepłego) i jeszcze niżej do fal radiowych stwierdzamy, że kwanty energii tego promieniowania są coraz mniejsze i trudniej je mierzyć bezpośrednio. Skutki ich pojawienia się są natomiast mierzalne – mogą na przykład spowodować ruch obrotowy cząsteczki lub jej drgania a w efekcie rozgrzanie ciała. Poza fioletową częścią widma widzialnego mamy kwanty o dużej energii: nadfiolet o energii kilkunastu eV, promienie Roentgena – rzędu 50 000 eV i więcej, promienie  $\gamma$  – rzędu milionów eV. Absorpcja wysokoenergetycznego, nawet pojedynczego, kwantu może wpłynąć na jądro atomowe, na geny w żywej komórce lub nawet zabić taką komórkę.

Badanie widm ujawniło liczne prawidłowości, których interpretacja pozwoliła na wyciągnięcie daleko idących wniosków o strukturze atomu. Ten zakres zagadnień jest przedmiotem badań spektroskopii atomowej. W zależności od rodzaju substancji, widma emisyjne dzielą się na: liniowe – gdy promieniowanie wysyłane jest przez atomy lub jony swobodne (gaz jednoatomowy lub para pod niskim ciśnieniem), pasmowe – gdy promieniają cząsteczki lub ich jony, ciągłe – gdy odpowiedzialne za widmo są układy skondensowane (kryształy, ciecze, ciała bezpostaciowe, gazy pod bardzo wysokim ciśnieniem), znajdujące się w odpowiednio wysokiej temperaturze. Widma emisyjne z zakresu długości fal świetlnych są postrzegane jako barwne. Emisyjne widmo liniowe obserwujemy jako kolorowe linie na czarnym tle, węższe lub szersze wielobarwne pasma na czarnym tle to widmo pasmowe. Barwy w obrębie poszczególnych pasm przechodzą jedna w drugą bez wyraźnych granic. Podobnie jest w widmie ciągłym z tą różnicą, że w widmie ciągłym nie występują obszary czarne.

Procesem odwrotnym do emisji światła jest jego absorpcja (pochłanianie). Jeżeli wiązkę promieniowania ciągłego przepuścimy przez warstwę substancji pochłaniającej światło, to uzyskamy charakterystyczne dla niej widmo absorpcyjne. Widma absorpcyjne dzielą się (w zależności od rodzaju substancji) także na liniowe, pasmowe i ciągłe i są obserwowane na tle barwnego widma ciągłego jako mniej lub bardziej ciemne pola odpowiadające zaabsorbowanym długościom fal. Długości fal  $\lambda$  w widmie absorpcyjnym i emisyjnym tej samej substancji pokrywają się.

Skoro każdy pierwiastek (substancja) emituje (lub absorbuje) charakterystyczne dla siebie widmo to może on być identyfikowany na podstawie emitowanego (absorbowanego) światła. Badanie widm optycznych (analiza spektralna, analiza widmowa) jest stosunkowo prostą i szybką metodą badania składu substancji i, co ważniejsze, na ogół bardzo czułą. Przykładowo można podać, że na drodze analizy spektralnej daje się stwierdzić w nieznannej próbce materiału obecność np. 1/50 000mg Ca, 1/14 000 000mg Na. Z tego względu analiza spektralna znalazła bardzo szerokie zastosowanie w wielu gałęziach nauki i techniki, takich jak: fizyka, chemia, biologia, astrofizyka, metalurgia, ochrona środowiska i wiele innych. Analiza widmowa przyczyniła się również do odkrycia wielu nowych, nieznanych przedtem pierwiastków. Właśnie w ten sposób odkryto prawie wszystkie pierwiastki ziem rzadkich, większość gazów szlachetnych, a także pierwiastki występujące w skorupie ziemskiej w bardzo małych ilościach (np. ind, gal).

Optyczne widma liniowe pierwiastków należących do pierwszych trzech grup układu okresowego wykazują wyraźną prawidłowość; poszczególne linie układają się w ciągi stanowiące tzw. serie widmowe. Linie serii widmowych zagęszczają się w miarę wzrostu

częstości i skupiają się przy granicy serii (granicznej długości fali  $I_{gr}$ ). Prawidłowość tę najłatwiej było wykryć w widmie atomowego wodoru, który jako najprostszy atom ma najprostsze widmo. Widmo liniowe wodoru (rys.72B.1) zawiera w części widzialnej pięć linii:  $H_a$  (czerwona),  $H_b$  (niebieska),  $H_g$ ,  $H_d$  i  $H_e$  (trzy fioletowe), których natężenie maleje wraz z długością fali  $l$ . Trzy najbardziej intensywne linie ( $H_a$ ,  $H_b$  i  $H_g$ ) są szczególnie dogodnie do obserwacji.

	$n_k = 3$	$= 4$	$= 5$	$= 6$	$= 7$
$l$ [nm]	656,31	486,13	434,05	410,17	397,01
	$H_a$	$H_b$	$H_g$	$H_d$	$H_e$

Rys. 72B.1.

Schematyczna ilustracja widma wodoru – seria Balmera.

**J. Balmer**, szwajcarski fizyk, podał w 1885 r. empiryczny wzór określający długości fal odpowiednich linii w całym wówczas znanym widmie wodoru (14 linii obserwowanych m.in. w widmie niektórych gwiazd). Postać tego wzoru jest następująca:

$$l = 364,56 \frac{n^2}{n^2 - 4} \text{ [nm]}$$

gdzie:  $n = 3, 4, 5, \dots$

W latach późniejszych nadano temu wzorowi inną postać:

$$\frac{1}{l} = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (72B.1)$$

Wielkość  $R_H = 1,097373177 \times 10^7 \text{ [ m}^{-1} \text{]}$  nosi nazwę stałej Rydberga dla wodoru, wielkość  $1/l$  jest to tzw. liczba falowa (oznaczana również symbolem  $k$ ), która określa ile długości fal mieści się na odcinku 1m.

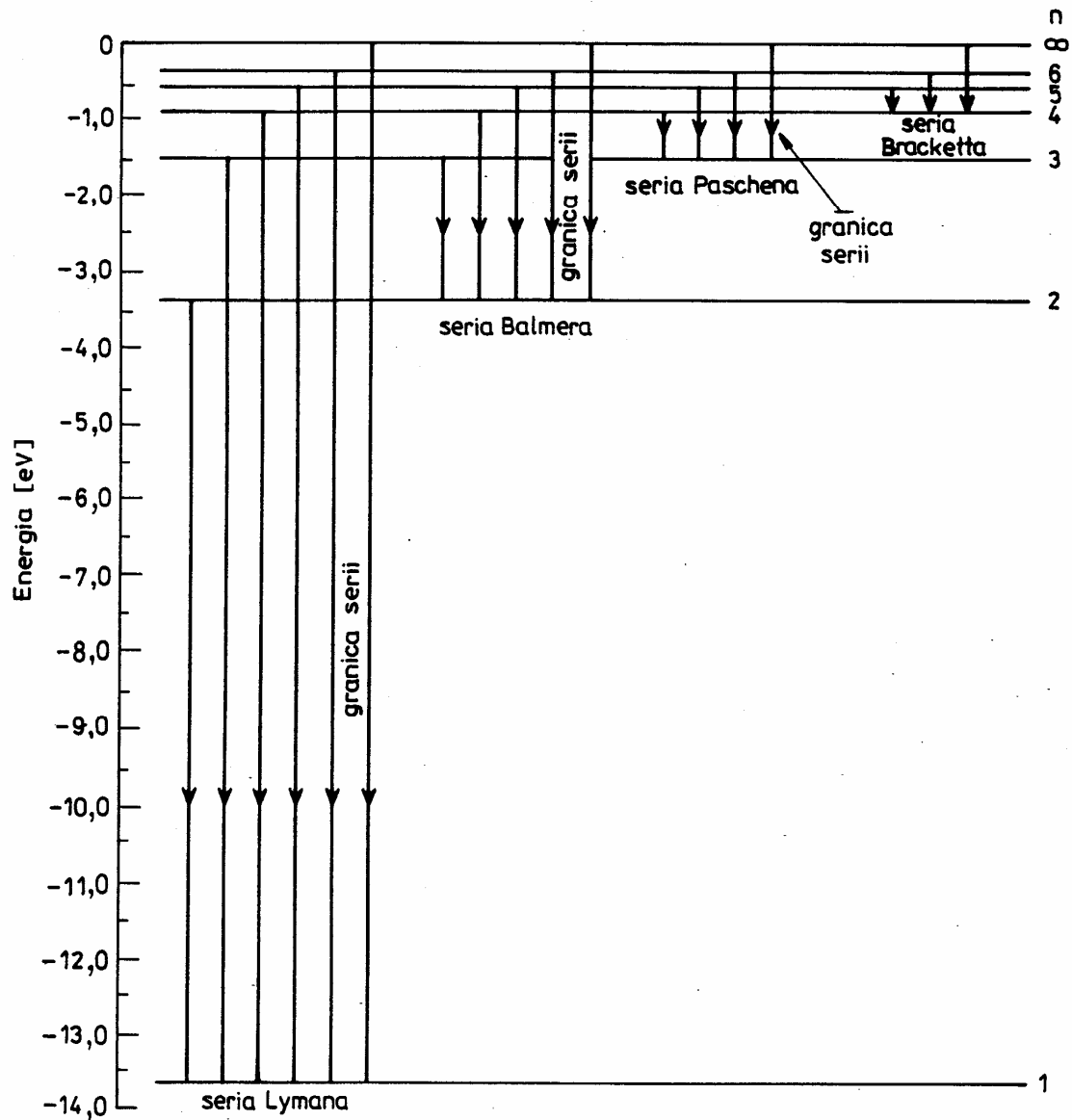
Późniejsze badania widm wodoru pozwoliły wykryć szereg innych serii znajdujących się w części niewidzialnej widma promieniowania, tj. w ultrafiolecie i podczerwieni. Szwedzki fizyk żyjący w latach 1854 – 1919, J. R. Rydberg, prowadząc badania nad systematyką widm atomowych wykazał (1890 r.), że liczba falowa każdej linii w dowolnej serii widma wodoru daje się przedstawić ogólnym wzorem:

$$k \circ 1/\lambda = R_H \left( \frac{1}{n_p^2} - \frac{1}{n_k^2} \right) \quad (72B.2)$$

gdzie  $n_p$  i  $n_k$  są liczbami całkowitymi, przy czym dla danej serii widmowej  $n_p = \text{const}$ , a  $n_k = n_p + 1, n_p + 2, n_p + 3, \dots$ , charakteryzując w ten sposób poszczególne linie tej serii (rys.72B.2). Na przykład największą długość fali  $l_{max}$ , występującą w danej serii o ustalonej początkowej liczbie  $n_p$ , możemy obliczyć dla  $n_k = n_p + 1$ , a minimalną długość fali  $l_{gr}$  dla końcowej liczby  $n_k \rightarrow \infty$ . Łatwo też sprawdzić, że dla  $n_p = 2$  i  $n_k = 3, 4, 5, \dots$  wzór Rydberga

(72B.2) przechodzi we wzór Balmera (72B.1a). Z tego względu, równanie 72B.2 nazywane jest często wzorem Balmera – Rydberga.

Obecnie znanych jest sześć serii widmowych wodoru, z których każda nosi nazwę swego odkrywcy (patrz tabela 72B.1). W tabeli podano charakterystyczne dla każdej serii długości fal,  $\lambda_{max}$  i  $\lambda_{gr}$ , wyliczone na podstawie wzoru 72B.1b.



Rys. 72 B 2

**.Schemat poziomów energetycznych w atomie wodoru.**

Liczba kwantowa  $n$  oznacza numer poziomu energetycznego. Ze względu na zagęszczenie się poziomów energetycznych wraz ze wzrostem liczby  $n$  nie uwidoczniiono wszystkich serii widmowych oraz poziomów dla  $n > 6$ .

**Tabela 72B.1. Serie widmowe atomu wodoru.**

$np.$	seria	$n_k$	rok odkrycia	$l_{max}$ [nm]	$l_{gr}$ [nm]
1	Lymana	2,3,4,...	1906	121,50	91,13
2	Balmera	3,4,5,...	1885	656,11	364,51
3	Paschena	4,5,6,...	1908	1874,61	820,14
4	Bracketta	5,6,7,...	1922	4050,08	1458,03
5	Pfunda	6,7,8,...	1924	7455,82	2278,17
6	Humphreysa	7,8,9,...	1952	12365,19	3280,56

Widać, że każda seria widmowa (grupa linii) ma właściwą sobie wartość liczby  $n_p$ , i że poszczególne serie rozpoczynają się od coraz dłuższej fali.

**Ujęcie teoretyczne.** Żeby zrozumieć, dlaczego widmo liniowe ma właśnie takie uporządkowanie, trzeba zająć się atomową strukturą materii. W tym celu stworzono wiele modeli budowy atomu. Jednym z ważniejszych był model zaproponowany w roku 1913 przez młodego duńskiego fizyka **N. Bohra** (1885 – 1962). W modelu tym elektrony krążą wokół ciężkiego i nieruchomego jądra po orbitach, czyli w sposób podobny do tego, w jaki planety krążą wokół Słońca. Podstawowym i nowatorskim założeniem przyjętym przez Bohra było, że moment pędu elektronu (orbitalny moment pędu elektronu  $L = p_n r_n = m v_n r_n$ , gdzie  $p_n$  jest pędem elektronu na  $n$  – tej orbicie o promieniu  $r_n$ ) przybiera wartości dane wzorem:

$$L = n \frac{h}{2\pi} \quad \text{lub} \quad m u_n r_n = n \mathbf{h} \quad (72B.3)$$

gdzie:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots, \\ h &= 6,626 \times 10^{-34} \text{ [kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \text{ - stała Plancka,} \\ \mathbf{h} &= \frac{h}{2\pi} = 1,05 \times 10^{-34} \text{ [kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}], \\ m &= 9,11 \times 10^{-31} \text{ [kg] - masa elektronu,} \\ u_n &\text{ - prędkość elektronu na } n \text{ - tej orbicie.} \end{aligned}$$

Widać, że moment pędu dla ruchu elektronu po kołowej orbicie jest całkowitą wielokrotnością stałej  $\mathbf{h}$ , czyli że może zmieniać się tylko skokowo. W ten sposób zostało wprowadzone tzw. kwantowanie momentu pędu, tj. przypisanie mu dyskretnych wartości. W fizyce klasycznej moment pędu może przyjmować dowolne wartości – jego wartości mogą zmieniać się w sposób ciągły. Z równania (72B.3) wynika, że jest możliwe wyznaczenie m.in. promienia  $n$  - tej orbity, prędkości i energii elektronu na orbicie. Oczywiście wartości tych wielkości będą zmieniały się również skokowo – będą

skwantowane. Wyliczony rozmiar pierwszej orbity ( $n = 1$ ) w niewzbudzonym atomie wodoru, czyli promień tzw. pierwszej orbity bohrowskiej (często oznaczanej symbolem  $a_H$ ) wynosi  $5,29 \times 10^{-11}$  [m] i jest zgodny z danymi eksperymentalnymi, co jest niezaprzeczalnym sukcesem teorii Bohra. Teoria Bohra, dziś nazywana „starą teorią kwantów”, była pierwszą teorią usiłującą zdać sprawę ze zjawisk kwantowych zachodzących w atomie. Krytykowana była głównie za niekonsekwencje opisu zjawisk, w którym pojęcia klasyczne przeplatały się z kwantowymi. Później została ona zastąpiona bardziej konsekwentną teorią, jaką jest mechanika kwantowa.

Nowsze badania pokazały, że w zastosowaniu do mikrocząstek (m.in. elektronów, protonów, jąder atomowych) w ogóle nie mają sensu pojęcia określonego położenia i toru. Także zwyczajna kulka – nawet bardzo mała (makroskopowa) – nie może być uważana za pierwowzór mikrocząstki. Wraz ze zmniejszaniem się wymiarów zaczynają ujawniać się nowe, nie obserwowane w przypadku makrocząstek, właściwości trudne do wyjaśnienia na gruncie fizyki klasycznej. Prawa fizyki klasycznej, w szczególności mechaniki klasycznej, przestały mieć zastosowania do cząstek lekkich (mikrocząstek), a więc i do zjawisk wewnątrzatomowych. Wszystkie mikrocząstki posiadają osobliwe właściwości, które w sposób spójny wyjaśnienia mechanika kwantowa.

Francuski fizyk, **Louis de Broglie** (czyt. broj), doszedł do wniosku (1924 r.), że jeżeli światło ma dwoistą naturę, działając jak fala, a innym razem jak cząstki (korpuskuły), wobec tego jest prawdopodobne, że „rzeczywiste” cząstki też mają taką dwoistą naturę – naturę korpuskularno – falową. Zaproponował, aby cząstkom materialnym przypisać własności falowe, używając do tego reguły kwantowej  $E = hn = \frac{hc}{l}$ , czyli takiej samej jak dla fotonu. Zobaczmy jak reguła ta łączy ze sobą własności fal i własności cząstek w przypadku kwantów światła czyli niepodzielnych porcji energii. Ze wzoru Einsteina,  $E = m_f c^2$ , mamy powiązanie masy fotonu poruszającego się z prędkością światła  $c$  z jego energią  $E$ . Porównując te dwie zależności otrzymamy wyrażenia na masę  $m_f$  oraz pęd  $p$  fotonu:

$$m_f = \frac{hn}{c^2} \tag{72B.4}$$

$$p = m_f c = \frac{hn}{c} = \frac{hn}{ln} = \frac{h}{l}$$

Po przekształceniach uzyskamy związek długość fali  $\lambda$  z energią  $E$  i pędem  $p$  fotonu:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{hc}{E} = \frac{h}{m_f c} \tag{72B.5}$$

Na podstawie tej zależności widać, że cechy korpuskularne fotonu ( $m_f$  i  $c$ ) wiążą się bezpośrednio z jego cechą falową ( $\lambda$ ).

Ruch elektronu wg de Broglie’a (lub innej mikrocząstki) związany jest z procesem falowym podobnie jak ruch fotonu. A więc każdy mikroobiekt (atom, elektron, foton, itp.) stanowi twór szczególnego rodzaju, łączący w sobie własności zarówno fali jak i cząstki. Długość fali odpowiadająca cząstce o masie  $m$  poruszającej się z prędkością  $u < c$  jest równa

$$l = \frac{h}{p} = \frac{h}{mu} \tag{72B.6}$$

Jest to **równanie de Broglie'a**, w którym  $m$  jest masą spoczynkową cząstki materialnej (masą cząstki nieruchomej). Fale opisane tym równaniem nie są falami elektromagnetycznymi, ale falami zupełnie nowego rodzaju. Nazwano je falami de Broglie'a lub falami materii i reprezentują one cząstki w ujęciu kwantowym. Prędkość i masa (typowe parametry dla cząstek) odnoszą się do obrazu korpuskularnego mikrocząstki, natomiast długość fali lub częstotliwość promieniowania  $n = \frac{u}{l} = \frac{E}{h}$  to pojęcia

czysto falowe. W wersji uściślonej powinna w równaniu de Broglie'a występować masa relatywistyczna  $m_r$  (masa cząstki poruszającej się), a nie spoczynkowa. Efekty relatywistyczne są zauważalne przy bardzo dużych prędkościach i objawiają się m.in. wzrostem masy. Z równania (72B.6) widać, że jeśli masa cząstek jest duża to fale materii są krótkie (małe  $\lambda$ ) i typowe efekty falowe, takie jak interferencja i dyfrakcja, nie są zauważalne. Możemy też zauważyć (wzór 72B.4), że fotony albo poruszają się z prędkością światła  $c$ , albo nie istnieją – ich pęd i energia są równe zero, gdy  $c = 0$ . Zerową prędkość osiągają fotony jedynie w chwili całkowitej absorpcji, kiedy oddają całą swoją energię ciału pochłaniającemu. Mówimy wtedy, że uległy one anihilacji (unicestwieniu). Fotony są zatem odmienne od cząstek materialnych, które mogą i muszą mieć prędkość mniejszą od  $c$ .

Hipoteza de Broglie'a spowodowała, że ściśle określone orbity ustąpiły miejsca matematycznemu opisowi fal. Nie wchodząc w szczegóły tego opisu oznacza to, że nie można przypisać elektronowi dokładnego położenia w jakiejś chwili. Możemy tylko stwierdzić, że prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w pewnym elemencie przestrzeni w pewnej chwili jest większe lub mniejsze. To prawdopodobieństwo związane jest z kwadratem amplitudy fali, która naturalnie jest funkcją miejsca i czasu. Im fala w danym obszarze posiada większą amplitudę, tym większe jest prawdopodobieństwo, że znajduje się tam elektron. Z kolei częstotliwość fali wyznacza określone stany energetyczne elektronu związanego z jądrem czyli tym samym stany energetyczne całego atomu. Elektron może zmieniać swój stan energetyczny (swoją energię) nie w sposób ciągły, lecz tylko skokowo. Oznacza to, że stany energetyczne atomu są skwantowane. Kolejnym stanom energetycznym przypisana jest liczba porządkowa  $n = 1, 2, 3, \dots$ , zwaną główną liczbą kwantową. Tylko tak „numerowane” stany są dla elektronu energetycznie dozwolone, a jeśli ich energia nie zależy również od czasu to są trwałe i wtedy noszą nazwę stanów stacjonarnych. Nieciągłe (skwantowane) stany energetyczne, zwane również nieciągłymi poziomami energii, można przedstawić graficznie w postaci poziomych linii leżących jedna nad drugą. Tak więc częstotliwości fal wyznaczają dozwolone stany energetyczne elektronu związanego w atomie, a amplituda fal – prawdopodobieństwo, że elektron znajduje się na danym poziomie energetycznym. Stąd zaś można przewidzieć częstotliwości  $\nu$  linii widmowych oraz ich jasność zależną od amplitudy fali. Obliczone prawdopodobieństwa znalezienia elektronu w pewnym obszarze danego atomu zgadzają się z wynikami doświadczalnymi. Istnienie dyskretnych poziomów energetycznych atomu zostało potwierdzone za pomocą doświadczeń przeprowadzonych w 1914r. przez J. Francka i G. Hertza.

Współcześnie przyjmuje się, że cała energia wewnętrzna atomu jest skwantowana tzn. zmienia się w sposób dyskretny (skokowy). Energia wewnętrzna atomu jest to całkowita energia jądra i elektronów poruszających się dookoła wspólnego środka ciężkości. Najprościej widać to w odosobnionym atomie. Przyjmuje się, że jeśli elektron znajduje się z dala od jądra i pozostaje w spoczynku to całkowita energia równa jest zero – zerowy poziom energetyczny. Taka umowa sprawia, że skwantowane wartości energii atomu są ujemne. Najniższy ze stacjonarnych stanów energetycznych  $E_n = E_1$  nazywamy stanem

normalnym lub podstawowym i leży on najdalej od poziomu zerowego. Stany wyższe, numerowane liczbą kwantową  $n = 2, 3, 4, \dots$ , są zwane stanami wzbudzonymi. Energia potrzebna do usunięcia elektronu z atomu znajdującego się w stanie normalnym ( $n = 1$ ) do punktu nieskończenie dalekiego ( $n = \infty$ ), w którym elektron jest nieruchomy (nie działają na niego już żadne siły), nazywamy energią jonizacji. Obszar, w którym nie działają żadne siły jest próżnią, a więc proces przeniesienia elektronu z poziomu  $E_1$  do próżni ( $E_\infty = 0$ ) nazywamy jonizacją atomu. Energię potrzebną do przeniesienia elektronu z określonego stanu stacjonarnego  $E_n$  do nieskończoności nazywamy energią jonizacji i jest ona równa energii wiązania tego stanu.

Energię stanów stacjonarnych atomu wodoru, czyli całkowitą energię elektronu przebywającego w  $n$ -tym stanie energetycznym, wyznaczyć można na podstawie wzoru:

$$E_n = -\frac{me^4}{8e_0^2 n^2 h^2} \quad (72B.7)$$

gdzie:  $n = 1, 2, 3, \dots$ , – główna liczba kwantowa,  
 $h = 6,626 \times 10^{-34} [\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$  – stała Plancka,  
 $e = 1,60219 \times 10^{-19} [\text{C}]$  – ładunek elektronu,  
 $m = 9,11 \times 10^{-31} [\text{kg}]$  – masa elektronu,  
 $e_0 = 8,85419 \times 10^{-12} [\text{Fm}^{-1}]$  – przenikalność elektryczna próżni.

Jedyną zmienną w tym równaniu jest liczba kwantowa  $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$ . Podstawiając  $n = 1$ , otrzymujemy  $E_1 = -2,18 \times 10^{-18} [\text{J}] = -13,61 [\text{eV}]$ . Jest to wartość energii wiązania elektronu przebywającego w stanie podstawowym  $E_1$  atomu wodoru. Energie wiązania elektronu znajdującego się w wyższych stanach energetycznych (większa wartość liczby  $n$ ) wyznacza się na podstawie prostej zależności:

$$E_n = -\frac{2,18 \times 10^{-18}}{n^2} [\text{J}] = -\frac{13,61}{n^2} [\text{eV}] \quad (72B.8)$$

Łatwo można policzyć, że energia wiązania elektronu np. w stanie energetycznym  $E_3$  jest mniejsza i wynosi  $-1,51 [\text{eV}]$ . Wzbudzonemu elektronowi wystarczy więc odpowiednio mniejsza porcja energii, aby mógł oderwać się od atomu. Schemat poziomów energetycznych w atomie wodoru oraz cztery jego emisyjne serie widmowe przedstawiono na rys. 72B.2. Należy zwrócić uwagę, że wraz ze wzrostem liczby kwantowej  $n$  numerującej poziomy, odległość między nimi szybko maleje ( $E_n \sim 1/n^2$ ). Pomiędzy poziomem  $n = 6$  a  $n = \infty$  zagęszczenie się poziomów jest już bardzo duże. Oznacza to, że w tym obszarze znajduje się nieskończenie wielka liczba kwantowo dozwolonych stanów energetycznych.

Poziomy energetyczne i odległości między nimi są różne dla różnych pierwiastków chemicznych, lecz są identyczne dla wszystkich atomów tego samego pierwiastka. Dla tej samej zmiany energii  $\Delta E$ , będącej różnicą energii między stanem początkowym  $n_p$  i stanem końcowym  $n_k$ , zawsze jest taka sama zmiana częstości promieniowania. Jeśli duża liczba atomów (układ fizyczny) absorbuje lub emituje promieniowanie elektromagnetyczne to elektrony w każdym atomie wykonują skoki/przejścia kwantowe: od  $E_{n_p}$  do  $E_{n_k}$  w procesie absorpcji oraz od  $E_{n_k}$  do  $E_{n_p}$  w procesie emisji światła. Wiązka światła będzie się składać z pewnej liczby kwantów, z których każdy będzie miał energię  $hn$ . Energia wiązki może zatem być równa  $hn$  lub  $2hn$  lub  $3hn$ , itd., czyli innymi słowy może składać

się z 1, 2, 3, itd. kwantów. W dalszych rozważaniach ograniczymy się do procesów jednokwantowych, a więc dla pojedynczego atomu możliwą zmianę energii zapiszemy następująco:

$$\Delta E = E_{n_p} - E_{n_k} = E_{n_k} - E_{n_p} = hn \quad (72B.9)$$

gdzie:  $n_p$  - główna liczba kwantowa początkowego stacjonarnego stanu energetycznego,  
 $n_k$  - główna liczba kwantowa końcowego stacjonarnego stanu energetycznego.

Towarzyszące tej zmianie energii promieniowanie rozprzestrzenia się w postaci jednobarwnej (monochromatycznej) fali o długości  $l$ . Jak wiadomo, częstotliwość  $n$  i długość fali  $l$  rozchodzącej się w próżni wiąże zależność  $v = c/l$ , gdzie  $c = 2,99792458 \times 10^8$  [ms<sup>-1</sup>] jest prędkością światła w próżni. Na tej podstawie możemy zapisać:

$$n = \frac{E_{n_k} - E_{n_p}}{h} = -\frac{E_{n_p} - E_{n_k}}{h}, \quad (72B.10a)$$

lub

$$\frac{1}{l} = \frac{E_{n_k} - E_{n_p}}{hc} = -\frac{E_{n_p} - E_{n_k}}{hc}. \quad (72B.10b)$$

Wielkość  $1/l = v/c$  jest znaną nam już liczbą falową  $k$ . Podstawiając energię wyrażoną równaniem (72B.7) do równania (72B.10a) uzyskamy wzór na częstotliwość  $v$  promieniowania elektromagnetycznego np. emitowanego przez atom wodoru. Po prostych przekształceniach otrzymujemy:

$$n = \frac{me^4}{8e_0^2 h^3} \left( \frac{1}{n_p^2} - \frac{1}{n_k^2} \right) \quad (72B.11)$$

Wyrażenie na liczbę falową przyjmie teraz postać:

$$k = \frac{1}{l} = \frac{n}{c} = \frac{me^4}{8e_0^2 h^3 c} \left( \frac{1}{n_p^2} - \frac{1}{n_k^2} \right) \quad (72B.12)$$

Stały czynnik w równaniu (72B.12), zależny wyłącznie od fundamentalnych stałych fizycznych, nosi nazwę stałej Rydberga:

$$R_H = \frac{me^4}{8e_0^2 h^3 c} = 1,097373177 \cdot 10^7 \text{ [m}^{-1}\text{]} \quad (72B.13)$$

Korzystając z równania (72B.13) możemy zapisać liczbę falową, częstotliwość i energię elektronu w stanie  $n$  w następujący sposób:

$$k = R_H \left( \frac{1}{n_p^2} - \frac{1}{n_k^2} \right), \quad (72B.14a)$$

$$n = R_H c \left( \frac{1}{n_p^2} - \frac{1}{n_k^2} \right), \quad (72B.14b)$$

$$E_n = - \frac{me^4}{8e_0^2 h^2 n^2} \times \frac{hc}{hc} = - \frac{me^4}{8e_0^2 h^3 c} \times \frac{hc}{n^2} = - R_H \frac{hc}{n^2}. \quad (72B.14c)$$

Zauważmy, że jeśli  $n_p = 1$  (stan podstawowy atomu wodoru) zaś  $n_k \rightarrow \infty$  (atom zjonizowany), to  $k \rightarrow R_H$ . Wynika stąd, że stała Rydberga wyraża w liczbach falowych energię wiązania elektronu w stanie podstawowym atomu wodoru.

Stała Rydberga opatrzona indeksem  $H$  oznacza stałą dla atomu o liczbie atomowej  $Z=1$ , tzn. dla jądra o ładunku  $(+Ze)=(+1e)$  i elektronu o ładunku  $(-e)$ , czyli dla atomu wodoru. Gdybyśmy rozważali tzw. atomy wodoropodobne z jądrem o ładunku  $(+Ze)$  i jednym elektronem (np. jony  $\text{He}^{+1}$ ,  $\text{Li}^{+2}$ ,  $\text{B}^{+4}$ ,  $\text{O}^{+7}$ ), to powyższe wzory przybrałyby postać:

$$k = \frac{Z^2 me^4}{8e_0^2 h^3 c} \left( \frac{1}{n_p^2} - \frac{1}{n_k^2} \right) = Z^2 R_H \left( \frac{1}{n_p^2} - \frac{1}{n_k^2} \right), \quad (72B.15a)$$

$$n = \frac{Z^2 me^4}{8e_0^2 h^3} \left( \frac{1}{n_p^2} - \frac{1}{n_k^2} \right) = Z^2 R_H c \left( \frac{1}{n_p^2} - \frac{1}{n_k^2} \right), \quad (72B.15b)$$

$$E_n = - \frac{Z^2 me^4}{8e_0^2 h^2} \times \frac{1}{n^2} = - Z^2 R_H \frac{hc}{n^2}. \quad (72B.15c)$$

Łatwo zauważyć, że ze wzrostem liczby atomowej  $Z$  następuje przesunięcie widma w kierunku fal krótszych ( $\nu \sim Z^2$ , a  $\lambda \sim 1/Z^2$ ).

Zależność stałej Rydberga od masy jądra. We wszystkich dotychczasowych rozważaniach zakładaliśmy, że jądro atomowe jest nieruchome, a więc prawie cała energia kinetyczna atomu związana jest z ruchem elektronu. Założenie takie było możliwe dzięki temu, że masa protonu jest ponad 1836 razy większa od masy elektronu. W rzeczywistości jądro nie jest nieruchome i w ścisłych obliczeniach należy ten fakt uwzględnić. W tym celu rozpatruje się osobno ruch środka masy układu elektron – jądro atomowe i ruch każdej z cząstek wokół wspólnego środka ich masy. Przy braku sił zewnętrznych ruch środka masy atomu podlega prawom Newtona. Natomiast ruch dwóch ciał/cząstek względem ich środka masy wygodnie jest sprowadzić do zagadnienia ruchu jednej cząstki ale o masie równej tzw. masie zredukowanej  $m$ . Innymi słowy, ruch jednej cząstki zaniedbuje się, a drugiej cząstce przyporządkowuje się masę zredukowaną zamiast jej masy rzeczywistej. Dzięki temu ruch względny układu dwóch cząstek staje się równoważny ruchowi jednej cząstki o masie  $m$  określonej związkiem:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \quad \text{lub} \quad m = \frac{mM}{m+M} = \frac{m}{1 + \frac{m}{M}} \quad (72B.16)$$

Symbole  $M$  i  $m$  oznaczają masy rzeczywiste ciał/cząstek, np.  $M$  to masa jądra, a  $m$  to masa elektronu. Widać, że gdy  $M \rightarrow \infty$  lub  $M \gg m$  to  $m \rightarrow m$ , czyli masa zredukowana staje się porównywalna z masą lżejszej cząstki. W przypadku atomów najlżejszych, np. izotopów wodoru, masy jąder nie różnią się tak drastycznie od masy elektronu, a więc iloraz  $m/M$  we wzorze (72B.16) nie jest do pominięcia. Badania widm wodoru wzbogaconego w izotop ciężki doprowadziły H.C. Ureya (1932 r.) do odkrycia deuteru, którego masa jest tylko

około 2 razy większa od izotopu lekkiego. Zaobserwowano wyraźne różnice (około 10 nm) w długościach fal odpowiednich linii widmowych pochodzących od każdego z izotopów. Różnice te można było przypisać właśnie wpływowi różnych wartości mas zredukowanych wodoru i deuteru.

Wcześniejsze równania będą opisywały układ atomowy w sposób ścisły, jeśli masę elektronu  $m$  zastąpimy masą zredukowaną  $m$  układu elektron-jądro. Uwzględnienie ruchu jądra w obliczeniach pozwala precyzyjniej wyznaczyć liczby falowe  $k$  promieniowania, a tym samym długości fal  $I$ . Jeśli dla nieskończonego i nieruchomego jądra oznaczymy stałą Rydberga jako  $R_{\infty}$  (we wcześniejszych wzorach  $R_H$  było właśnie równoważne  $R_{\infty}$ ) to dla jądra o masie  $M$  stałą Rydberga zapiszemy jako:

$$R_M = \frac{me^4}{8e_0^2 h^3 c} = \frac{R_{\infty}}{1 + \frac{m}{M}} \quad (72B.17)$$

Jeśli w atomie wodoru uwzględnimy ruch jądra, to otrzymamy minimalną wartość stałej Rydberga  $R_M = 1,0967757 \times 10^7 \text{ [m}^{-1}\text{]}$ .

Najbardziej ogólna postać wzoru na liczbę falową promieniowania to:

$$k = Z^2 R_M \left( \frac{1}{n_p^2} - \frac{1}{n_k^2} \right) \quad (72B.18)$$

Obliczone według wzoru (72B.18) długości fal ( $I=1/k$ ) pozostają w nadzwyczaj dobrej zgodności z wartościami uzyskanymi doświadczalnie.

Znajomość stałej Rydberga dla jednego atomu wodoropodobnego pozwala na obliczenie wartości  $R_H$  dla dowolnego atomu wodoropodobnego lub dla różnych izotopów tego samego pierwiastka, np. wodoru i deuteru. Z kolei, znajomość dokładnej wartości stałej Rydberga różnych pierwiastków oraz obserwacja widma pozwala na wykrycie obecności danego pierwiastka w substancji pobudzonej do świecenia lub absorbującej promieniowanie. Niezbędna jest do tego równoczesna znajomość różnicy liczb falowych (lub długości fal) dwóch linii spektralnych, spowodowanej jedynie różnicą mas. Różnice w wartościach  $R_M$  wyznaczone w ten sposób dla różnych atomów są niewielkie, a ze wzrostem liczby atomowej  $Z$  wartości te szybko zbliżają się do  $R_{\infty} = 1.097373177 \times 10^7 \text{ [m}^{-1}\text{]}$ .

## 72B.2. UKŁAD POMIAROWY

W skład zestawu pomiarowego wchodzi: spektroskop dwuramienny, spektralna lampa wzorcowa (np. helowa) z zasilaczem, spektralna lampa wodorowa z zasilaczem oraz podstawka pod lampę. Lampę ustawiamy przed szczeliną wejściową spektroskopu i **prosimy prowadzącego o włączenie zasilacza**. Czekamy chwilę aby lampa się rozgrzała. Przez okular spektroskopu (okular z nitkami krzyża) obserwujemy obraz barwnych linii widmowych (prążków), których położenie odczytujemy na poziomej skali z pokrętłem. Pokrętło to posiada 100 nacięć, dzięki czemu dokładność odczytu wynosi 0,01działki. Kręcąc pokrętłem skali naprowadzamy pionowe ramię krzyża na poszczególne prążki widmowe.

Szczegółowy opis przygotowania zestawu pomiarowego do pracy znajduje się w instrukcji roboczej.

### 72B.3. ZADANIA DO WYKONANIA

#### A) Pomiary.

W doświadczeniu posługujemy się spektroskopem i wykonujemy takie same pomiary jak w ćwiczeniu 72A, a więc ustawiamy (justujemy) spektroskop dwuramienny, wyznaczamy przebieg krzywej dyspersji dla widma wzorcowego (np. rtęci) tj. skalujemy spektroskop, a następnie wyznaczamy długości poszczególnych linii widma wodoru. Dla linii  $H_a$ ,  $H_b$  i  $H_g$  obliczamy stałą Rydberga  $R_H$  ze wzoru (72B.1) lub (72B.2), a następnie wartość średnią tej stałej. Masę zredukowaną  $\mu$  elektronu w atomie wodoru wyznaczamy na podstawie wzoru (72B.17), w którym za  $R_H$  podstawiamy wartość średnią stałej Rydberga. Korzystając ze wzoru (72B.14c) obliczymy energie odpowiadające poziomom energetycznym atomu wodoru oraz odległości między tymi poziomami.

Szczegółowy opis przebiegu pomiarów znajduje się w instrukcji roboczej.

#### B) Opracowanie wyników.

1. Wykreślić krzywą skalowania spektroskopu tj. zależność  $\lambda = f(w)$ , gdzie  $\lambda$  jest długością fali odpowiadającą każdej linii widma wzorcowego a  $w$  oznacza położenie tych linii na skali. Krzywa ta powinna być gładka, a więc kreślona starannie przy użyciu krzywika. Omówić wynik graficzny.
2. Dla każdego z punktów pomiarowych zaznaczyć pola niepewności, przyjmując za dokładność długości fali  $\Delta\lambda$  wartość wskazaną przez prowadzącego.
3. Korzystając z krzywej skalowania, przyporządkować położeniom  $x$  linii widmowych wodoru odpowiadające im długości fal  $\lambda$ , natomiast każdej niepewności położenia  $\Delta x$  - niepewności  $\Delta\lambda$ .
4. Dla każdej wartości  $\lambda$  obliczyć stałą Rydberga  $R_H$  ze wzoru (72B.2) lub (72B.1), a następnie, stosując metodę pochodnej logarytmicznej, niepewność  $\Delta R_H$ .
5. Wyznaczyć wartość średnią stałej  $R_H$  oraz jej niepewność.
6. Wyznaczyć masę zredukowaną  $\mu$  elektronu w atomie wodoru ( wzór 72B.17), biorąc do obliczeń wartość średnią stałej  $R_H$ .
7. Obliczyć niepewność  $\Delta\mu$  metodą różniczki zupełnej.
8. Obliczyć na podstawie wzoru (72B.14c) i średniej wartości stałej Rydberga energie odpowiadające poziomom energetycznym atomu wodoru, dla których obserwowano przejścia optyczne. Wyznaczyć odległości energetyczne między tymi poziomami. Otrzymane wyniki omówić i naszkicować schemat energetyczny poziomów zachowując wszelkie proporcje.

#### C) Pytania kontrolne

1. Narysować bieg promieni w spektroskopie i omówić zasadę jego działania (patrz ćwiczenie 72A).
2. Hipoteza de Broglie'a i model atomu w ujęciu kwantowym.
3. Omówić rodzaje widm i podać warunki ich powstawania.
4. Przedstawić serie widmowe wodoru.
5. Wyjaśnić znaczenie stałej Rydberga i masy zredukowanej w analizie widm atomowych.

## Literatura

- [1] Poprawski R., Salejda W., *Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki, cz. I*, OWPWr., Wrocław 1996.
- [2] Halliday D., Resnick R., *Fizyka 2*, PWN, Warszawa 1996
- [3] Enge H. A., Wehr M. R., Richards J. A., *Wstęp do fizyki atomowej*, PWN, Warszawa 1983.
- [4] Meyer-Arendt J. R., *Wstęp do optyki*, PWN, Warszawa 1979.
- [5] Leś Z., *Wstęp do spektroskopii atomowej*, PWN, Warszawa 1972 Kraków.