

# 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.	8
6. Gyakorló kérdések	9
7. Mérési feladatok	9
7.1. Grotrian-diagramok . . . . .	10

# 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 színeképeinek magyarázata nem lehetséges. A félklasszikus Bohr-, illetve Bohr–Sommerfeld-féle atommodell jól leírja a hidrogén és közelítőleg az alkáli atomok színeképeinek 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  $\nu$  a kisugárzott fény frekvenciája,  $h$  pedig a Planck-állandó és  $\lambda$  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 hidrogénatombeli 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,  $\epsilon_0$  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  $R_\infty$  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 színepei 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. A ?? függelékben lévő (??) egyenletre hivatkozva közöljük az alkáli atomok termjeinek különbségét:

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

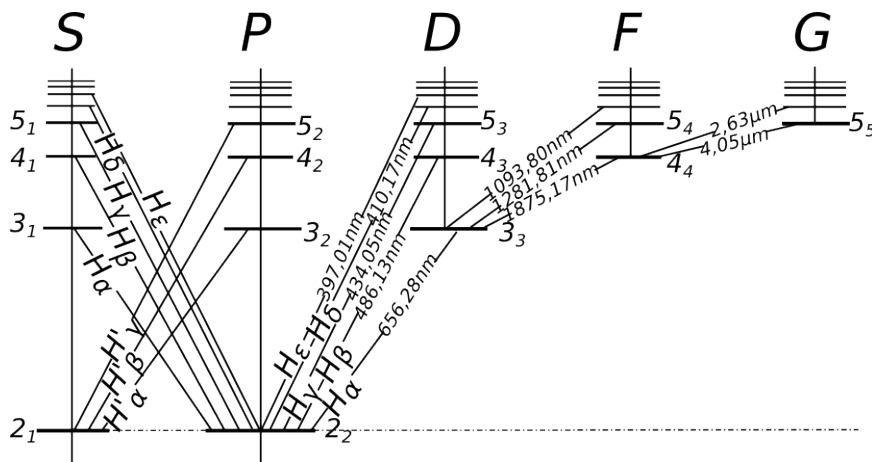
ahol  $R_M$  a (4) alapján számítható, ha a proton tömegét az  $M$  magtömeggel cseréljük fel.  $Z^*$  az effektív magtöltés azt jelenti, hogy a világító elektron nem a  $Z - 1$  elektron által leárnyékolt mag terében, hanem annál nagyobb  $Z^*$  töltésű mag terében mozog. Az alkáli atomok P állapotában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

nátriumra	Z=11	Z* = 3,55
káliumra	Z=19	Z* = 5,96
rubídiumra	Z=37	Z* = 10,0
céziumra	Z=55	Z* = 14,2.

Az árnyékolás erősen függ a rendszámtól. Az  $\alpha$  finomszerkezeti állandót még Sommerfeld vezette be, amikor a Bohr-modellt korrigálni akarta.

$$\alpha = \frac{e^2}{2\epsilon_0 hc} \approx \frac{1}{137}. \quad (7)$$

Az  $\alpha$  első fizikai értelmezése a nemrelativisztikus Bohr-féle atommodellben az első körpályán keringő elektron sebességének és a fény vákuumbeli sebességének a viszonya volt. A termék azonosítására Russel és Sanders egy napjainkban is széles körben alkalmazott jelölést vezetett be, ezek leírása és magyarázata a ?? függelékben megtalálható. W. Grotrian a színeképvonalak és a spektroszkópiai termék ábrázolására grafikus módszert dolgozott ki, Ezek az ábrák nagymértékben megkönnyítik a színeképvonalak közötti eligazodást. Példaként az 1. ábrán bemutatjuk a hidrogén Grotrian-diagramját. Az átmenetek hullámhosszainak mértékegysége angström.

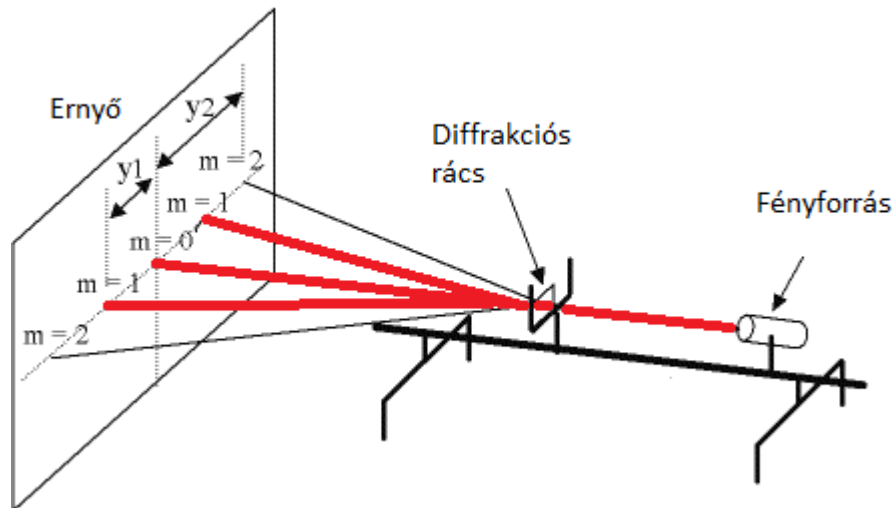


1. ábra. A hidrogén Grotrian-diagramja

## 4. Spektroszkópok működése

A spektrum vizsgálatához használt eszközök legfontosabb eleme a színbontó elem, ami lehet optikai rács, vagy prizma. A mérésünkben holografikus optikai rácsos spektroszkópot alkalmazunk. A holografikus rács nem egyszerűen világos és sötét vonalak sorozata. A vonalak profilja speciális, hogy az interferenciából (diffrakcióból) adódó eltérések kö-

zül csak az első rendet eressze át, a (2). ábrának megfelelően. A rácsot a rácsállandója jellemzi, esetünkben  $d = 1\mu m$ .



2. ábra. Optikai rács diffrakciós képe. Holografikus rács esetén csak a piros sugármenetek léteznek (zérus és első rend).

Nagyon fontos jellemzője a rácsnak 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 rácsállandó csökkentésével ám biztosítani kell azt a feltételt, hogy a rácsállandó legalább két hullámhosszynyi legyen ami látható fény esetén kb.  $1\mu m$  Minden rácsra igaz, hogy az elkerülhetetlen leképzési hibák akkor a legkisebbek, ha a fénysugár merőleges a rácssíkra. A spektroszkóp részei az R rész, a K kollimátor, ezeken keresztül jut a fény a prizma és a T spektrum megfigyelésére szolgáló távcső.

A spektroszkóp-goniométer egy olyan szerkezet amellyel nagyon pontosan meg lehet mérni a diffrakciós rácson eltérült fénynyaláb eltérülési szögét. A helyes működéshez több feltételt kell biztosítani, melyek nagyon pontos, precíz beállítást igényelnek. Ezeket a mérés során nem kell elvégezni, már előre be van állítva a spektroszkóp, ezért kérünk minden hallgatót, hogy lehetőleg ne változtasson ezeken a beállításokon, vagy ha valóban szükségesnek látja a beállítás finomítását kérje meg erre a laborvezetőt. Ezek a beállítások a következők: A távcső és a kollimátor egy tengelybe essen és párhuzamos legyen, a tárgyasztal normálisa merőleges legyen a távcső-kollimátor tengelyre.

Egyetlen beállítást szükséges elvégezni mégpedig a rácsot merőlegesre kell állítani a beeső nyalábbal. Ehhez meg kell keresni a minimális eltérítés szögét. Ehhez képzeljünk el egy optikai rácsot amely nem merőleges a beeső nyalábra (4 ábra). Látható, a nyalábra merőleges vetülete a rácsnak kisebb rácsállandójú.

A diffrakciós törvény értelmében azokban a  $\Theta$  irányokban kapunk erősítést, adott  $\lambda$  hullámhosszú beeső nyaláb és  $d$  rácsállandó valamint  $n$  egész szám esetén amelyre igaz,



3. ábra. A mérésben használt rácsos spektroszkóp

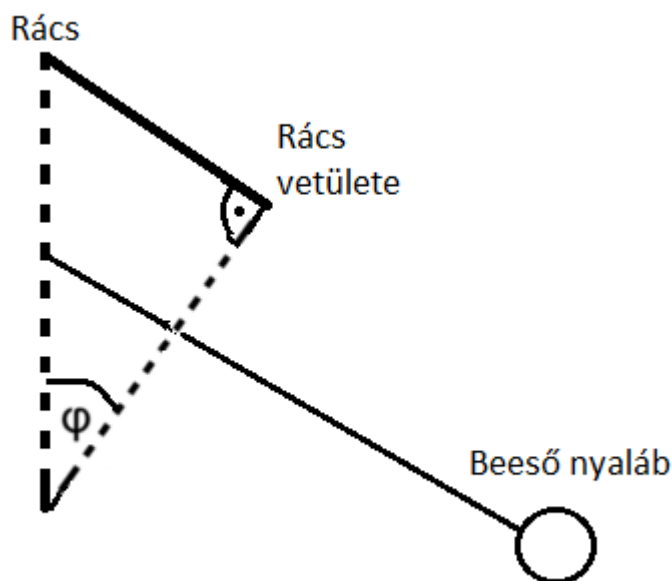
hogy

$$d * \sin \Theta = n\lambda$$

Látható, hogy  $d$  és  $\sin \Theta$  fordított arányosságban vannak, és mivel  $\cos \phi$  maximuma 0-nál van, így a rács akkor merőleges a beeső nyalábra, ha az eltérítés szöge minimális. A különböző  $n$ -ekhez tartozó diffraktált nyalábokat rendeknek nevezzük. Esetünkben, mivel holografikus rácsot használunk csak az 1. rend látható.

A goniométer szögskáláját először nulláznunk kell. Keressük meg bármely spektrálmű esetén a 0. rendnek megfelelő nyalábot és állítsuk a szögskálát a 0-ra. Ehhez a nagyítók segítségünkre lesznek melyek szabadon elforgathatók a skála fölött. A 360 fokos skála mellett egy rövid Vernier-skála is segít. Mivel a teljes kör fél fokként van beosztva, a Vernier-skála 30 részre van osztva. Ez a tolómérőhöz hasonlóan működik, azaz a szemben lévő nóniusz a leolvasandó szögperc érték.

A mérés során a kollimátor tőlünk távol eső végén lévő függőleges és vízszintes rést használhatjuk a nyaláb blendezésére, azaz szűkítésére. Minél kisebb nyalábbal dolgozunk annál kisebb a fényerő, viszont annál jobb a felbontás. A megfelelő rés beállítását minden hallgató egyénileg végezze el!



4. ábra. Nem merőleges beesés esetén a rács vetületének rácsállandója kisebb mint az eredeti rácsállandó, méghozzá  $d_\phi = d \cos \phi$ -szerese.

## 5. A mérés során alkalmazott fényforrások.

A mérés során fényforrásként *spektrállámpákat* használunk. Ezek spektroszkópiai célokra tervezett kisülési csövek. A hidrogén illetve deutérium színekéjét 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 színekéjének 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 milliampere áram hatására a cső melegedni kezd. A



folyamat végére a fém egy része elpárolog és beindul a vezetés, az áram amper nagyságú lesz. Figyelem, először mindig csatlakoztassuk a megfelelő lámpát a tápegységhez és csak utána kapcsoljuk azt be! Ellenkező esetben az induktív ballaszt amely biztosítja az áramkorlátozást tönkremehet. A kisülési csövek ultraibolya sugárzást is kibocsátanak. **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.

## 6. Gyakorló kérdések

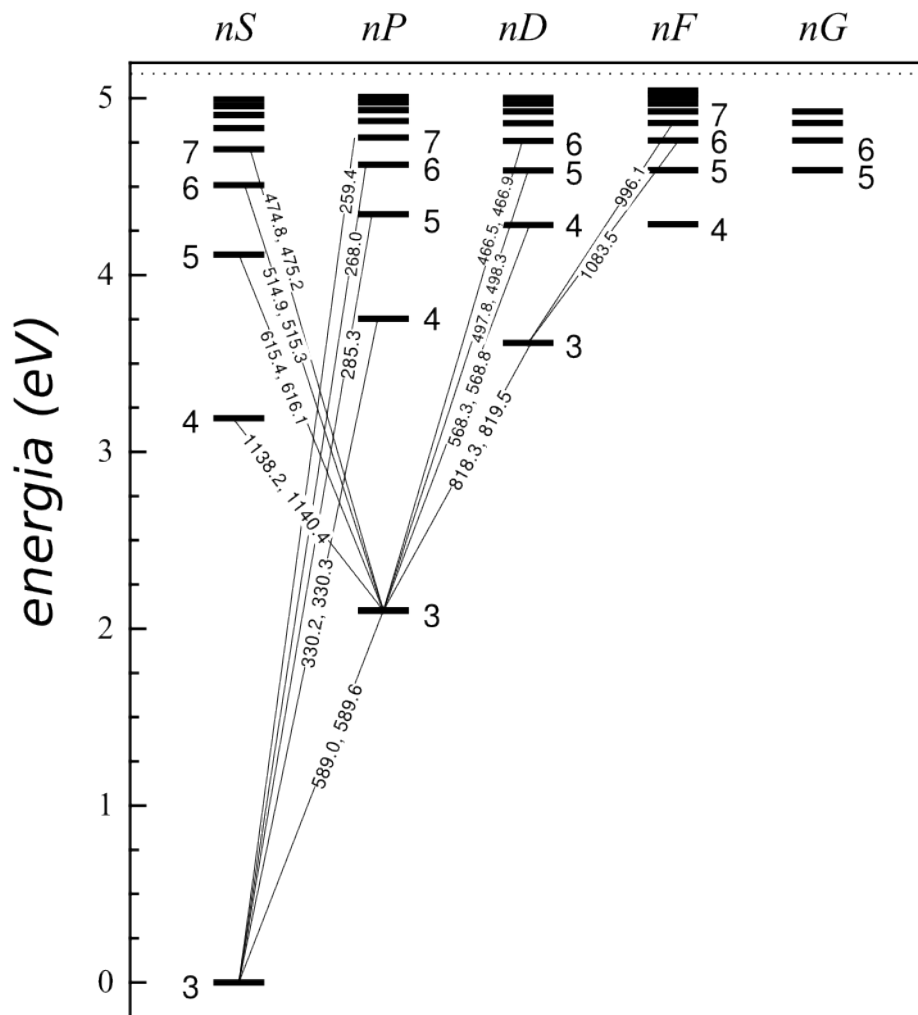
1. Mik a Bohr-modell állításai?
2. Milyen energiaszintek lehetségesek hidrogénre a Bohr-modell alapján?
3. Mi a Rydberg-állandó?
4. Hogyan tudja megmérni a proton és elektron tömegarányát?
5. Alkáli atomoknál miért függ az elektron energiája a mellékkvantumszámtól?
6. Mi a finomszerkezeti állandó?
7. Hogy épül fel a spektroszkóp?
8. Mi a diffrakciós törvény optikai rács esetén?
9. Hogyan működnek a spektrállámpák?
10. Mik a Grotrian-diagramok?

## 7. Mérési feladatok

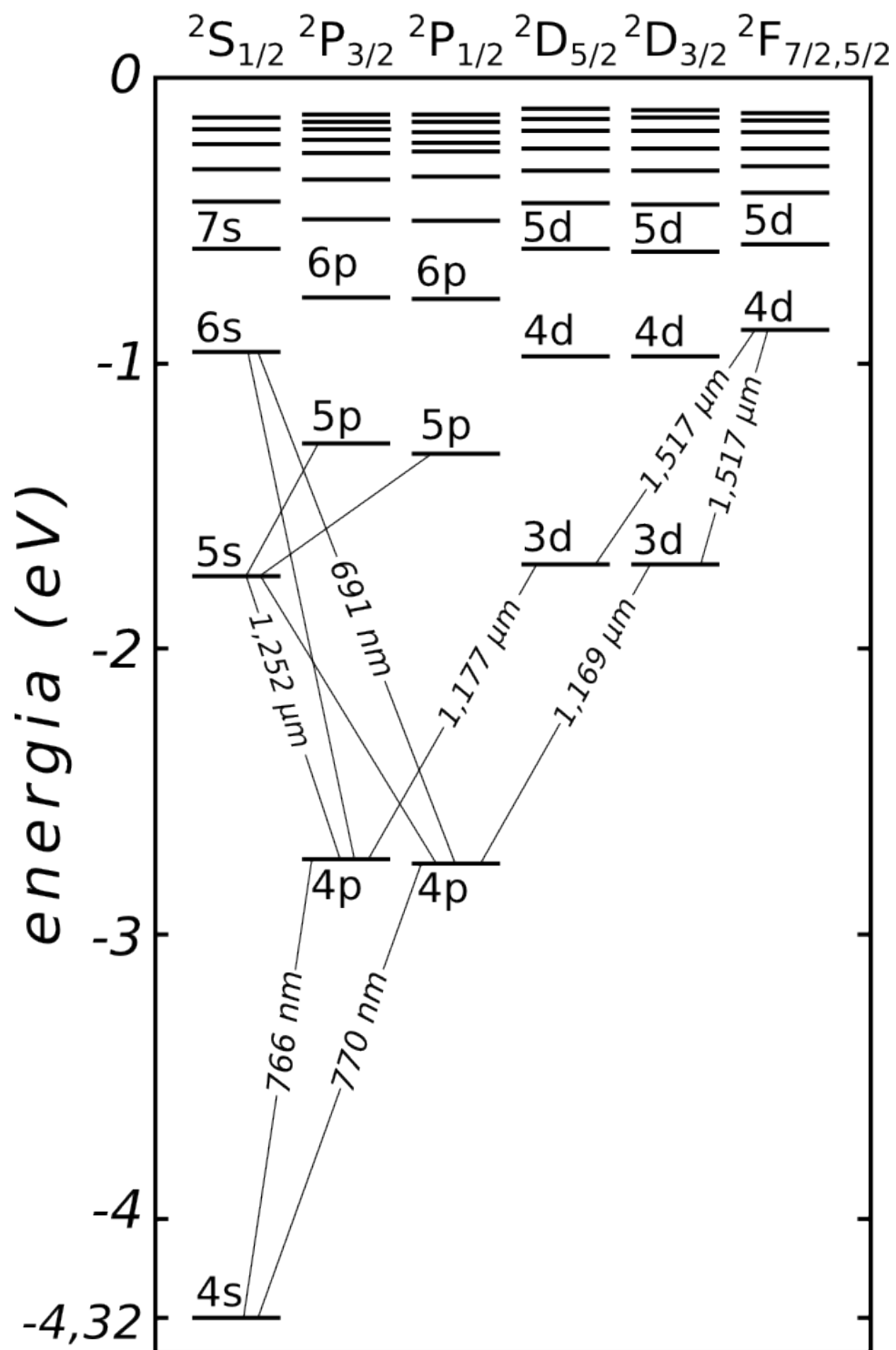
- A kadmium-lámpa segítségével a mechanikai hibák kiküszöbölésére kalibráljuk a spektroszkópot! Vegye fel a Cd lámpa összes vonalát!
- A Cd mért vonalaihoz keresse ki a spektrálvonal táblázatból a mért vonalak és a valódi vonalak különbségét és ábrázolja a mért vonalak függvényében! A további mérések vonalait 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 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!
- Vegye fel a Na, K lámpák spektrumát!
- Végezzen kvalitatív vizsgálatot a Ne lámpa spektrumán! Mérje le a legerősebb vonalakat. Állapítsa meg a főbb különbségeket az alkáli és a nemesgáz spektrumok között 7. Mi ezeknek az elektronszerkezetből adódó oka?
- Azonosítsa a mellékelt Grotrian-diagramok (5., 6. ábrák) alapján az átmeneteket!
- Határozza meg a Na dublettjéből az  $\alpha$  finomszerkezeti állandót a (6) összefüggés segítségével!

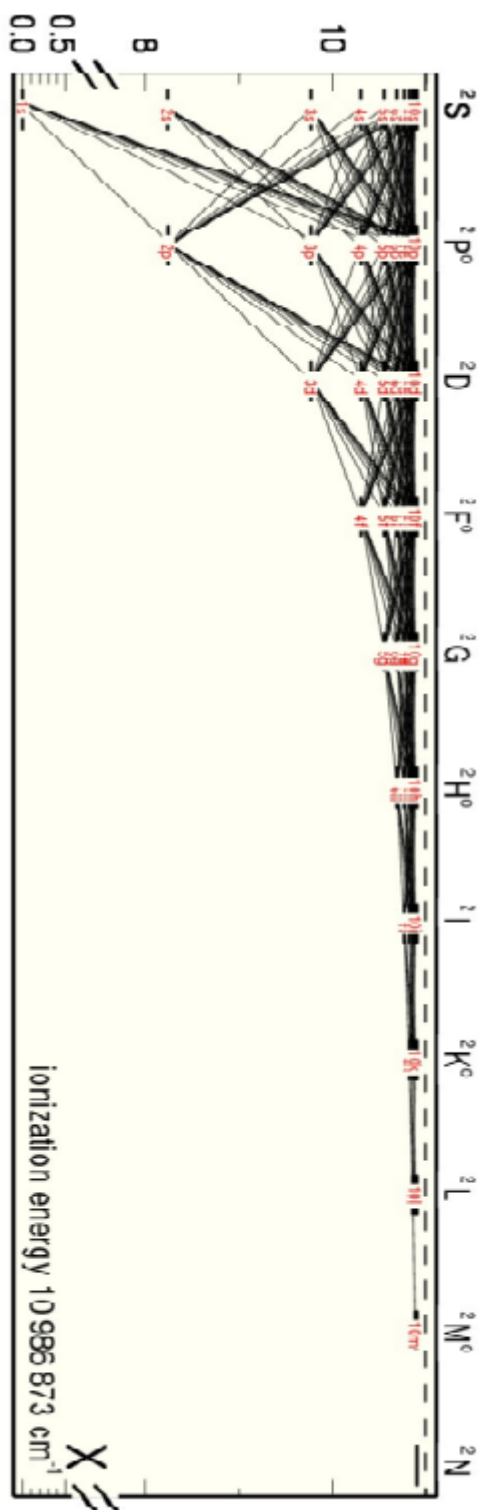
## 7.1. Grotrian-diagramok



5. ábra. Na Grotrian-diagram



6. ábra. K Grotrian-diagram



13  
7. ábra. Ne Grotrian-diagram lehetséges átmenetek. Csak tájékoztató!