

**Temat: Widma atomowe pierwiastków: cechowanie spektroskopu, analiza widma i wyznaczanie długości fal barw w widmie.**

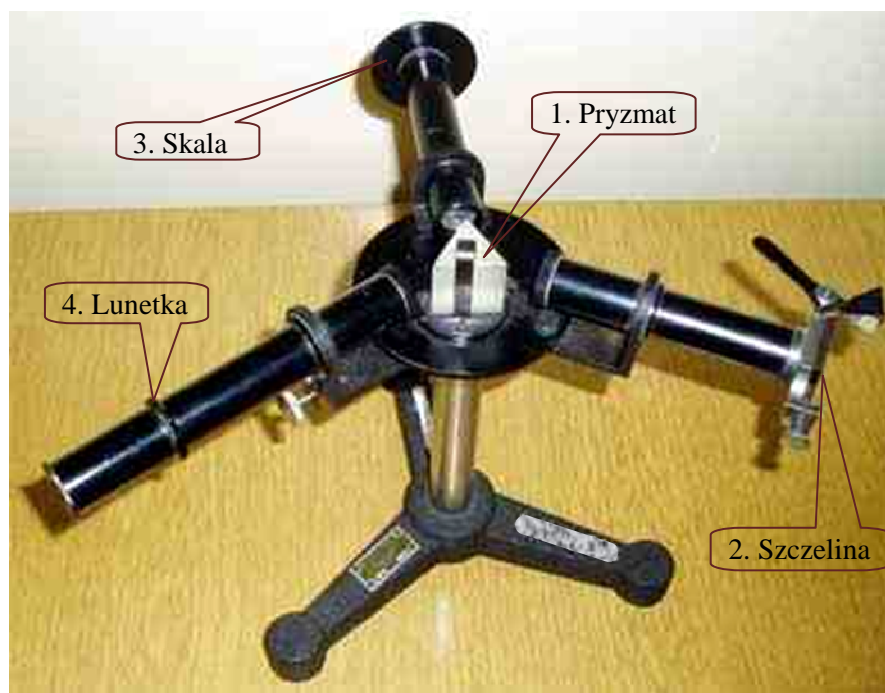
**Zagadnienia:** budowa atomu, model Bohr'a, poziomy energetyczne, widmo charakterystyczne pierwiastków, zjawisko załamania światła – pryzmat, dyspersja optyczna, zależność współczynnika załamania od częstotliwości (długości fali), spektroskop optyczny.

**Koncepcja:** Efekt dyspersji światła w szkłe (zależność współczynnika załamania od długości fali) umożliwia, dzięki pryzmatowi, zaobserwowanie znanych barw widmowych Helu pod różnymi kątami (w różnych położeniach na skali), a tym samym wycechowanie spektroskopu optycznego. Za pomocą tak wycechowanego przyrządu analizować można widma atomowe innych pierwiastków. Długości fal, odpowiadające obserwowanym liniom widmowym, wyznaczane są w oparciu o otrzymaną wcześniej (dla widma Helu) funkcję cechowania przyrządu, bazującą na formule dyspersyjnej Cauchy'ego.

**Zadanie:**

- A. Obserwacja i zarejestrowanie położenia na skali spektroskopu linii widmowych Helu o znanych długościach fal oraz wyznaczenie funkcji cechowania spektroskopu. Analiza widma emisyjnego nieznanego pierwiastka – odczyt położenia na skali charakterystycznych linii widmowych oraz wyznaczenie odpowiadających im długości fal za pomocą funkcji cechowania.

**Układ pomiarowy i procedura wykonania.**



**Rys.1.** Układ doświadczalny – spektroskop optyczny. (Na zdjęciu nie zamieszczono źródła światła – oświetlenia skali oraz źródła światła badanego).

W zestawie doświadczalnym, oprócz spektroskopu z Rys.1., znajduje się lampa służąca do oświetlenia skali oraz lampa widmowa będąca źródłem światła emitowanego przez pobudzony do świecenia gaz lub parę metalu – światła podlegającego analizie widmowej. Poszczególne elementy składające się na spektroskop są następujące:

1. Pryzmat umieszczony na drodze światła przechodzącego od szczeliny do lunetki, powoduje odchylenie kierunku rozchodzenia się o kąt zależny od długości fali barwy widmowej w wiązce światła ze źródła (szczeliny) – Rys.3. Dzięki temu w lunetce widzimy wiele obrazów szczeliny, z których każdy odpowiada oddzielnej barwie widmowej w świetle emitowanym przez badane źródło.
2. Szczelina połączona z kolimatorem z możliwością ustawienia odległości od soczewki kolimatora. Pokrętko z boku umożliwia regulację szerokości szczeliny. Światło badanej lampy (pobudzony do świecenia gaz lub parę metalu) oświetlające szczelinę, po przejściu przez pryzmat, trafia do lunetki. W przybliżeniu, obraz widmowy widziany w lunetce, dla źródłowej lampy widmowej He (hel), wygląda następująco:



3. Skala (mikroskala) w postaci przezrocza w negatywie, które po oświetleniu oraz dzięki odbiciu światła od ścianki bocznej pryzmatu, pozwala na obserwację w lunetce powiększonego obrazu skali nakładającego się na obraz widmowy (obrazy szczeliny w różnych barwach widmowych):



4. Lunetka, której celem jest wytworzenie ostrego i powiększonego obrazu szczeliny (dla każdej barwy widmowej światła źródła) oraz obrazu powiększonego skali – obrazy nakładają się na siebie, umożliwiając w ten sposób określenie położenia na skali poszczególnych linii widmowych (obrazów szczeliny dla określonej barwy widmowej) – Rys.3.

Ustawienie przyrządu, które pozwala na wykonanie pomiarów, wymaga w pierwszej kolejności ustawienia takiej odległości szczeliny (wysuwany tubus ze szczeliną), aby w lunetce zobaczyć ostre obrazy szczeliny dla różnych barw widmowych – ostrość regulujemy dla barwy żółtej, natomiast źródłem jest lampa widmowa dla Helu. Wcześniej lunetka powinna być wyregulowana na widzenie obrazów z dużej odległości. Należy również dopasować szerokość szczeliny w taki sposób, aby widoczne były rozdzielone dwie, bardzo blisko siebie leżące, zielone linie widmowe dla Helu.













Następnie dobieramy takie ustawienie kierunku tubusu ze skalą, aby w lunetce zobaczyć obraz powiększony skali na tle linii widmowych – dobieramy tak położenie, aby początek skali znajdował się na lewo i w bliskiej odległości od pierwszej czerwonej linii widmowej. Ostrość widzenia skali ustawiamy poprzez dobranie odległości skali za pomocą wysuwanego tubusu ze skalą.

Po starannym wyregulowaniu przyrządu wykonujemy wszystkie pomiary bez żadnych dodatkowych regulacji, a jedynie można zmieniać źródło światła badanego oraz przesuwać lampę źródłową względem szczeliny.

Odczytu położenia poszczególnych linii widmowych na skali dokonujemy po takim ustawieniu kierunku tubusu lunetki, aby dana linia widmowa znajdowała się w środku pola widzenia.

Zadanie A

- A.1. Dla źródłowej lampy helowej He dokonujemy ustawienia przyrządu w taki sposób, aby możliwe było rejestrowanie położenia linii widmowych na skali, zgodnie z sugestiami zawartymi w opisie układu doświadczalnego na str.2. Od tego momentu możliwe będzie jedynie dokonywanie zmian w położeniu lampy źródłowej lub jej zmiana na inne źródło.
- A.2. Przyjmujemy, dla uproszczenia, że na skali widzianej w lunetce odczytujemy wartości położenia  $x$  w umownie przyjętych jednostkach [cm] z najmniejszą podziałką na skali równą 1 mm.
- A.3. Odczytu położenia  $x$  poszczególnych linii widmowych na skali dokonujemy po takim ustawieniu kierunku tubusu lunetki, aby dana linia widmowa znajdowała się w środku pola widzenia. Wyniki rejestrujemy w tabeli:

<b>He</b>		
<i>barwa linii widmowej</i>	$x$	NIST $\lambda$ [nm]
		728,1
	b.słaba ciemn. czerw.	<b>706,5</b>
	czerwona słaba	<b>667,8</b>
	czerwona	<b>667,8</b>
	żółta	<b>587,5</b>
	b.słaba zielona	<b>504,8</b>
	zielona silna	<b>501,6</b>
	zielono-niebieska	<b>492,2</b>
	niebieska	<b>471,3</b>
	fiolet nieb.	<b>447,2</b>
	b. słaba fiolet	443,8
	b. słaba fiolet	<b>438,8</b>
<i>Możliwe jest zarejestrowanie minimum 6 linii widmowych dla Helu; a maksymalnie 9 linii.</i>		
<i>W tabeli podane zostały wartości długości fal dla barw widmowych helu He, które w połączeniu z zarejestrowanymi położeniami <math>x</math> na skali, pozwalają wycechować spektroskop.</i>		

- A.4. Kolejnym etapem pomiarów jest zmiana lampy źródłowej (bez jakiegokolwiek zmian w ustawieniu przyrządu) – możliwa jedynie zmiana położenia lampy, by szczelina była dostatecznie dobrze oświetlona przez nowe źródło. Dla nowego źródła światła dokonujemy odczytu położenia  $x$  na skali dla wybranych (charakterystycznych) linii widmowych, by zarejestrować odczyty w tabeli:

Źródło światła o nieznanym widmie			
	<i>wrażenie barwne rejestrowanej linii widmowej</i>	$x$ [cm]	$\Delta x$ [cm]
1			
2			
...			
...			
6			
Dokonujemy oceny niepewności maksymalnej $\Delta x$ odczytu położenia $x$ na skali (1 lub 2 podziałki)			

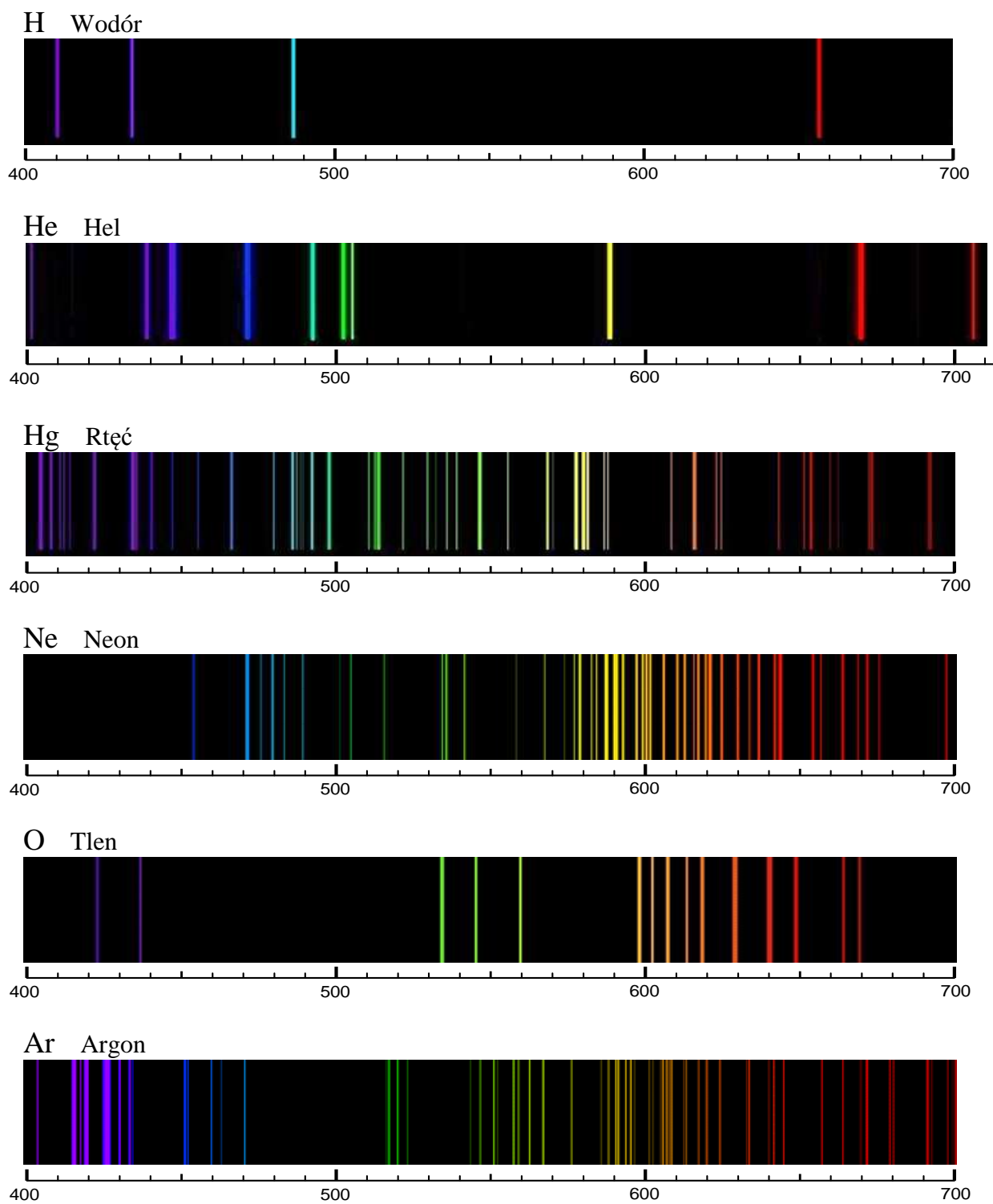
- A.5. W ramach opracowania, w oparciu o wyniki (A.3) zarejestrowane dla lampy wzorcowej z Helem (He) dokonujemy analizy wyników w celu wyznaczenia stałych  $a, b$  występujących w empirycznym wzorze dyspersyjnym (7), poprzez obliczenie parametrów regresji liniowej w odniesieniu do zależności  $x(1/\lambda^2)$ . Następnie tworzymy funkcję cechowania spektroskopu  $\lambda(x)$  otrzymaną dla wyznaczonych w eksperymencie wartości stałych  $a, b$ .
- A.6. Dalszym etapem opracowania jest obliczenie wartości  $\lambda = \lambda(x)$  długości fal dla każdej linii widmowej obserwowanej w określonym położeniu  $x$  na skali spektroskopu dla analizowanego (w A.4) źródła światła (lampy emitującej widmo nieznanego pierwiastka) oraz dokonujemy oszacowania niepewności rozszerzonych przy poziomie ufności  $p \cong 95\%$ .
- A.7. Dysponując zebranymi liniami widmowymi, wykonujemy próbę identyfikacji nieznanego pierwiastka, którego widmo emisyjne poddane było analizie w punkcie A.4.

### Dodatek

Regresja liniowa  $y = a \cdot x + b$

Współczynnik korelacji:	$r = \frac{n \cdot \sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i - \sum_{i=1}^n x_i \cdot \sum_{i=1}^n y_i}{\sqrt{n \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} \cdot \sqrt{n \cdot \sum_{i=1}^n y_i^2 - (\sum_{i=1}^n y_i)^2}}$	
Parametry linii prostej (estymatory regresji liniowej):		
$a = \frac{n \cdot \sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i - \sum_{i=1}^n x_i \cdot \sum_{i=1}^n y_i}{n \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}$	$b = \frac{\sum_{i=1}^n y_i - a \cdot \sum_{i=1}^n x_i}{n}$	
Niepewności standardowe:		
$u(a) = S_a = \frac{a}{r} \cdot \sqrt{\frac{1-r^2}{n-2}}$	$u(b) = S_b = S_a \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n}}$	
Oszacowanie (przybliżone) estymatora współczynnika $r(a, b)$ korelacji parametrów $a$ i $b$ regresji liniowej:	$r(a, b) = r(b, a) \cong - \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{\sqrt{n \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2}}$	
Przy wyznaczaniu parametrów zależności liniowej można posłużyć się funkcjami dostępnymi w kalkulatorze z obsługą statystyki dwóch zmiennych, albo np. wbudowaną funkcją REGLINP (LINEST) w arkuszu kalkulacyjnym typu MS Excel (instrukcja w pkt. F Niepewność pomiaru) - dla prostej $y=a \cdot x + b$ funkcja REGLINP(znane_Y;znane_X;1;1) .		

Współczynniki rozszerzenia $k_p$ dla różnych ilości $\nu$ stopni swobody oraz poziomu ufności													
$p = 95, 45\%$													
$\nu$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	20	50	$\infty$
$k_p$	13,97	4,53	3,31	2,87	2,65	2,52	2,43	2,37	2,32	2,28	2,13	2,05	2,00



Przybliżony obraz widma ciągłego w zakresie widzialnym dla oka.



**Rys.2.** Widma emisyjne wybranych pierwiastków: wodoru H, helu He oraz rtęci Hg, neonu Ne, tlenu O i argonu Ar. Dodatkowo widmo ciągłe w zakresie widzialnym. Pozioma skala określa odpowiadające barwom widmowym długości fal w [nm].

### Teoria i wyniki pomiarów.

Przez dyspersję rozumiemy właściwość materii polegającą na tym, prędkość fazowa fal elektromagnetycznych w ośrodku (a tym samym współczynnik załamania) zależne są od częstotliwości, co równoważne jest zależności od długości fali mierzonej zanim przeniknie do tego ośrodka.

Przy analizie wyników doświadczenia wykorzystany zostanie wzór empiryczny Cauchy'ego słuszny dla dyspersji normalnej (współczynnik załamania maleje wraz ze wzrostem długości fali) i w zakresie długości fal odpowiadających widzialnym barwom widmowym:

$$n = n(\lambda) = A_0 + \frac{A_1}{\lambda^2} + \frac{A_2}{\lambda^4} \quad (1)$$

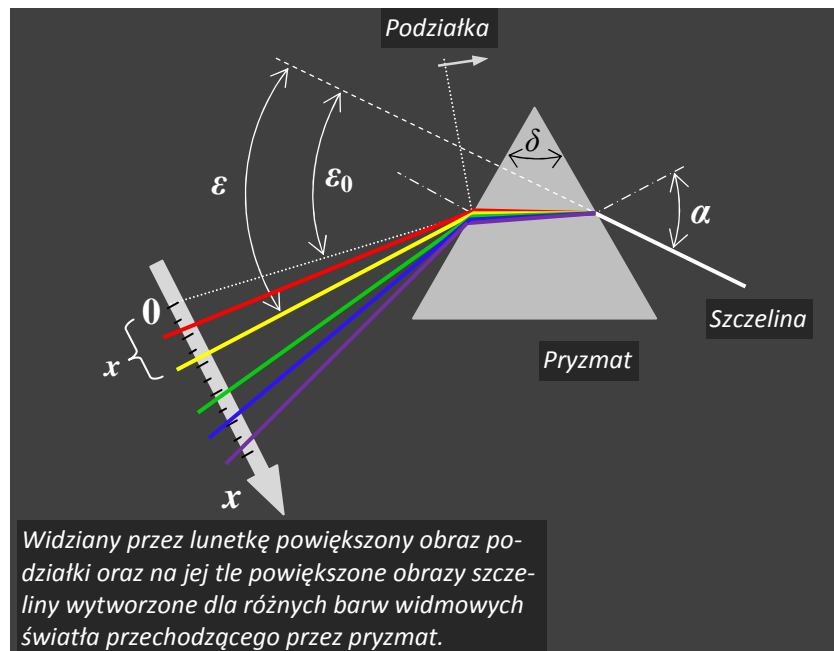
Pryzmat umieszczony w spektroskopie na drodze wiązki analizowanego światła zmienia kierunek biegu wiązki odchylając ją o kąt  $\varepsilon$ , zależny od kąta padania  $\alpha$ , kąta łamiącego pryzmatu  $\delta$ , oraz od współczynnika załamania  $n(\lambda)$  materiału, z którego pryzmat jest wykonany:

$$\varepsilon = \varepsilon(n) = \arcsin \left( \sin \delta \cdot \sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha} - \cos \delta \cdot \sin \alpha \right) + \alpha - \delta \quad (2)$$

Wzór (2) otrzymuje się poprzez dwukrotne zastosowanie prawa załamania na granicy dwóch ośrodków, przy przejściu wiązki przez pryzmat (Rys.3.), czyli wykorzystanie formuł:

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{\sin \alpha'}{\sin \beta'} ; \quad \alpha' = \delta + \varepsilon - \alpha ; \quad \beta' = \delta - \beta , \quad (3)$$

gdzie  $\alpha, \beta$  oznaczają kąt padania oraz kąt załamania na pierwszej ścianie pryzmatu, natomiast  $\alpha', \beta'$  odpowiednio kąt wyjścia i kąt padania na ścianie drugiej, a ponadto założono, że wartość kąta padania umożliwia przejście wiązki światła przez obie ścianki.



**Rys.3.** Schematyczne przedstawienie zasady pomiaru przy użyciu spektroskopu. Dla zwiększenia czytelności rysunku znacznie powiększono przyrosty kąta ugięcia  $\varepsilon$  dla poszczególnych barw widmowych względem kierunku wyznaczonego przez kąt  $\varepsilon_0$ , co jest równocześnie odzwierciedleniem efektu powiększenia kąтового podczas obserwacji przez lunetkę.

W doświadczeniu, podczas obserwacji przez lunetkę, zmierzyć można na skali położenie  $x$  barwnego prążka widmowego, które jest pośrednią miarą przyrostu  $\Delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_0$  kąta odchylenia względem pewnej wartości kąta  $\varepsilon_0 = \varepsilon(n_0)$  odpowiadającego wartości współczynnika załamania  $n_0 = n(\lambda_0)$  dla długości fali odpowiadającej np. granicy długo-falowej  $\lambda_0 = \lambda_{\max} \cong 800$  nm widzialnego dla oka widma (Rys.3.). Związek odczytywanego  $x$  położenia na skali i kąta odchylenia  $\Delta\varepsilon$  określa z dobrym przybliżeniem wzór:

$$x \cong \frac{f_{\text{ob}}}{f_{\text{ok}}} \cdot d \cdot \Delta\varepsilon = F_0 \cdot \Delta\varepsilon \quad , \quad (4)$$

gdzie  $f_{\text{ob}}, f_{\text{ok}}, d$  oznaczają, odpowiednio ogniskową obiektywu lunetki, ogniskową okularu oraz odległość dobrego widzenia  $d \cong 25$  cm.

Z drugiej strony, zgodnie ze wzorem (2), zmiana kąta odchylenia  $\Delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_0$  wiąże się ze zmianą współczynnika załamania względem wartości  $n_0 = n(\lambda_0)$ , i zmianę tę można opisać za pomocą przybliżonej formuły (rozwiniecie w szereg Taylora):

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_0 \cong \left[ \frac{d\varepsilon}{dn} \right]_{n=n_0} \cdot (n - n_0) = D_0 \cdot (n - n_0) \quad (5)$$

W rezultacie, połączenie wzorów (4) i (5) oraz wzoru Cauchy'ego (1), prowadzi do formuły określającej związek odczytywanego na skali położenia  $x$  barwnego prążka widmowego z odpowiadającą mu długością fali  $\lambda$ :

$$x = a_2 \cdot \frac{1}{\lambda^4} + a_1 \cdot \frac{1}{\lambda^2} + a_0 \quad (6)$$

Okazuje się, że możliwe jest jeszcze dalej idące przybliżenie, polegające na zaniechaniu składnika  $a_2 \cdot \lambda^{-4}$ , w rezultacie którego analizę widmową w tym doświadczeniu przeprowadzić można przy wykorzystaniu formuły uproszczonej, zapewniającej jednakże zadowalającą dokładność:

$$x = a \cdot \frac{1}{\lambda^2} + b \quad (7)$$

**Zadanie A.** Zarejestrowane w doświadczeniu wartości położenia barwnych linii widmowych dla znanych długości fal w świetle emitowanym przez Hel (He), pozwalają na eksperymentalne wyznaczenie wartości stałych  $a, b$  występujących we wzorze (7), poprzez obliczenie parametrów regresji liniowej w odniesieniu do zależności  $x(1/\lambda^2)$ . Zilustrowano to dla przykładowych danych na wykresie przedstawionym na Rys.4.

$\lambda$ [nm]	$1/\lambda^2$ [nm <sup>-2</sup> ]	$x$ [cm]
706,5	2,003E-06	
667,8	2,242E-06	
587,5	2,897E-06	
504,8	3,924E-06	
501,6	3,975E-06	
492,2	4,128E-06	
471,3	4,502E-06	
447,2	5,000E-06	
438,8	5,194E-06	

Dla przykładowych danych zarejestrowanych przy użyciu lampy He (Rys.4):

parametry  $a, b$  regresji liniowej:

$$a = 4,56382 \cdot 10^6 \text{ cm} \cdot \text{nm}^2 ;$$

$$b = - 6,85067 \text{ cm} ,$$

niepewności standardowe:

$$u(a) = 8,27 \cdot 10^4 \text{ cm} \cdot \text{nm}^2 ;$$

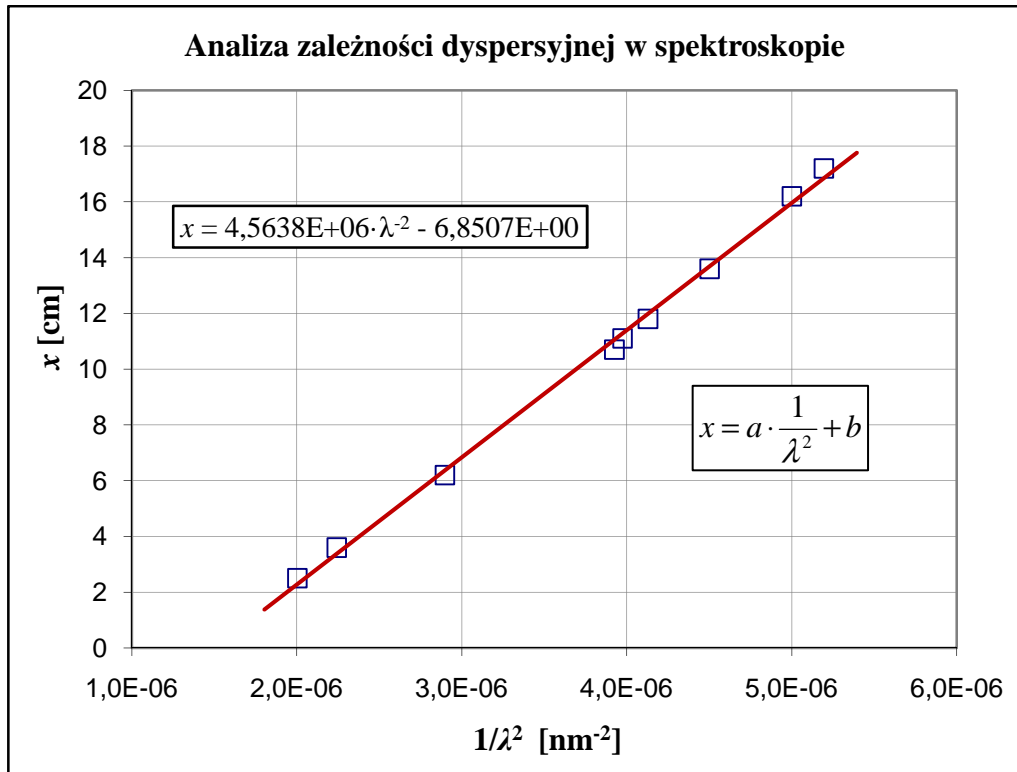
$$u(b) = 0,324 \text{ cm} ,$$

współczynnik korelacji:

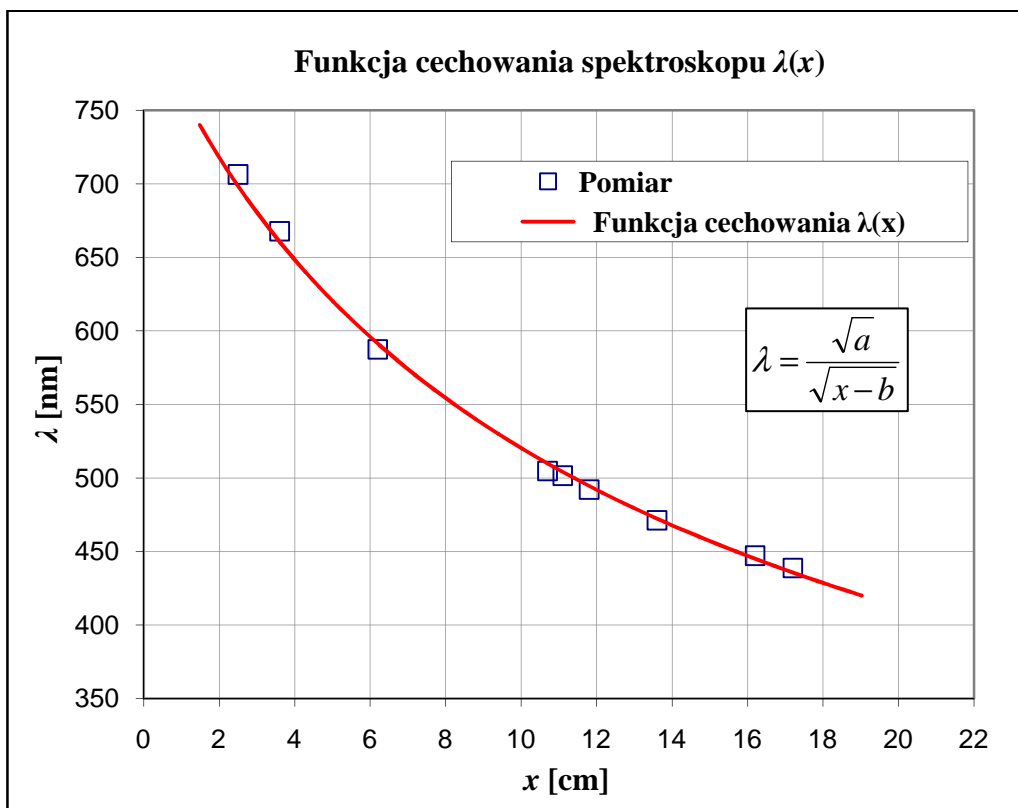
$$r = 0,999$$

oraz korelacja parametrów regresji

$$r(a, b) = - 0,961$$



**Rys.4.** Wykres zależności  $x(1/\lambda^2)$  ilustrujący możliwość wyznaczenia stałych określających empiryczną zależność dyspersyjną (7) dla spektroskopu.



**Rys.5.** Wykres funkcji cechowania spektroskopu  $\lambda(x)$  otrzymany dla wyznaczonych w eksperymencie wartości stałych we wzorze dyspersyjnym dla spektroskopu. Na wykresie zamieszczone zostały punkty pomiarowe dla lampy wzorcowej He.



Wyznaczone wartości stałych  $a, b$ , występujących we wzorze dyspersyjnym (7), umożliwiają określenie długości fal, dla obserwowanych na skali spektroskopu linii widmowych dowolnego źródła, za pomocą funkcji cechowania spektroskopu:

$$\lambda = \lambda(x) = \frac{\sqrt{a}}{\sqrt{x-b}} \quad (8)$$

Ilustracją dla funkcji cechowania (8) jest wykres na Rys.5. sporządzony w oparciu o stabilizowane (z krokiem 0,2 cm) wartości  $\lambda(x)$  obliczone z wykorzystaniem wyznaczonych wcześniej wartości stałych  $a, b$ , na którym zaznaczone zostały wartości pomiarów dla wzorcowej lampy He będących podstawą sporządzenia zależności dyspersyjnej (7).

Dysponując funkcją cechowania (8) można obliczyć długości fal  $\lambda = \lambda(x)$  dla każdej linii widmowej obserwowanej w określonym położeniu  $x$  na skali spektroskopu dla analizowanego źródła światła (lampy emitującej widmo nieznanego pierwiastka). Niepewności standardowe, dla otrzymanych wartości  $\lambda$  długości fal, obliczyć należy według wzoru:

$$u(\lambda) = 0,5 \cdot \lambda \cdot \sqrt{\left(\frac{u(a)}{a}\right)^2 + \left(\frac{u(b)}{x-b}\right)^2 + \left(\frac{u(x)}{x-b}\right)^2 - 2 \cdot \left|\frac{u(a) \cdot u(b)}{a \cdot (x-b)} \cdot r(a,b)\right|}, \quad (9)$$

w którym uwzględniono efekt korelacji parametrów  $a, b$  oraz wykorzystano niepewność standardową położenia  $u(x) = \Delta x / \sqrt{3}$  oszacowaną metodą typu B.

Wyniki obliczeń długości fal analizowanego widma podajemy wraz z niepewnością rozszerzoną  $U(\lambda) = k_p \cdot u(\lambda)$  ze współczynnikiem rozszerzenia  $k_p \cong 2,43$  dla poziomu ufności  $p \cong 95\%$ , przy upraszczającym założeniu, że efektywna ilość stopni swobody równa jest  $\nu = n - 2 = 7$  (dla liczby pomiarów wzorca He  $n = 9$ ).

Przykładowe wartości obliczeń długości fal w widmie badanego źródła, po wykorzystaniu opisaney procedury cechowania spektroskopu, mogą wyglądać następująco:

wrażenie barwne rejestrowanej linii widmowej	$x$ [cm]	$\lambda$ [nm]	$U(\lambda)$ [nm]
...	2,5	699	16
...	4,3	640	11
...	6,3	589,1	7,0
...	8,1	552,5	5,1

gdzie do przykładowych obliczeń niepewności standardowej przyjęto, że niepewność maksymalna odczytu położenia jest jednakowa  $\Delta x = 0,1$  cm w całym obszarze skali, co jest uproszczeniem, ponieważ dla linii widmowych w obszarze np. fioletu, jako słabiej widocznych, trudno jest ocenić położenie na skali z taką dokładnością.

### Literatura

H. Szydłowski – Pracownia Fizyczna, PWN Warszawa 1973 i późn.

J. Orear – Fizyka, T.1 i 2, WNT Warszawa 1990

R.Resnick, D.Halliday, J.Walker – Podstawy fizyki,

Materiały pomocnicze dostępne w formie elektronicznej:

- Instrukcje opisujące algorytm opracowania wyników pomiaru,
- Jednostki, stałe fizyczne, liczby,
- Metody oszacowania niepewności pomiaru.