

Anfängerpraktikum V605

## **Alkali-Spektren**

Helena Nawrath  
helena.nawrath@tu-dortmund.de

Carl Arne Thomann  
arnethomann@me.com

Durchführung: 19.Mai 2015

Abgabe: 26.Mai 2015

TU Dortmund – Fakultät Physik

## Ziel

Ziel des Experimentes ist die Untersuchung der äußeren Elektronenhülle von Alkali-Atomen, zu bestimmen ist die Abschirmungszahl  $\sigma$ .

Im Detail wird durch Spektroskopie mit sichtbarem Licht das Coulomb-Feld des Kernes an den äußeren Elektronenschalen untersucht, welches durch die inneren Elektronen abgeschwächt ist.

## 1 Theorie

### 1.1 Ein-Elektron-Systeme

Das verwendete Atom wird im Folgenden als Ein-Elektron-System angenommen, welches die Grundzüge des Bohrschen Atommodells des Wasserstoffs aufweist. Sämtliche Emissions- und Absorptionsvorgänge werden ausschließlich dem äußeren Elektron zugeschrieben, während verbliebene innere Elektronen ihren Zustand beibehalten. Dieses äußere Elektron wird zweckmäßig Leuchtelektron genannt.

### 1.2 Modellierung des Atoms

Ein wichtiger Unterschied zwischen dem Wasserstoffatom und dem als ein-Elektron-Atom genäherten Alkali-Atom ist, dass das Leuchtelektron des Wasserstoffs nicht durch innere Elektronen beeinflusst wird. Das Leuchtelektron des Alkali-Atoms befindet sich indes im abgeschwächten Feld des Kernes. Weiterer Unterschied des Bohrschen Atommodells von Wasserstoff zu dem hier angenommenen Ein-Elektron-System ist die Anzahl der Spektrallinien. Im Kontrast zu den weitestgehend monochromatischen Linien des Wasserstoffs wird bei Alkali-Atomen ein linienreiches Spektrum erwartet. Dieses Spektrum weist auf weitere Quantenzahlen nebst der Hauptquantenzahl hin. Die Elektronen des Wasserstoffs befinden sich im Zuge der quantenmechanischen Grundlagen im gebundenen Zustand in der Atomhülle. Ihr Zustand ist Lösung der zeitinvarianten Schrödingergleichung

$$\left( \left( \frac{\hbar^2}{2m_0} \right) + U \right) \psi = E \psi \quad (1)$$

mit der potentiellen Energie

$$U = -\frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (2)$$

Mit der Rydberg-Konstante  $R_\infty$  ergeben sich die Energieeigenwerte des Leuchtelektrons zu

$$E(n) = R_\infty \frac{1}{n^2}, \quad n \in \mathbb{N}, \quad (3)$$

die die Energie beim Quantensprung vorhersagen. Bei der Betrachtung des Ein-Elektron-System wird die potentielle Energie  $U$  (2) durch

$$U = -\frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r}(z - \sigma) \quad (4)$$

ersetzt. Dieses Potential betrachtet neben dem Leuchtelektron die Abschirmungszahl  $\sigma$ , die stellvertretend für die Rumpfelektronen den Einfluss zwischen Kern und Leuchtelektron dämpft. Ausnutzen der Symmetrie ergibt die angepasste Schrödingergleichung

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{1}{r} \frac{\partial^2 r}{\partial r^2} + \frac{1}{2m_0} \frac{1}{r^2} \vec{L}^2 - (z - \sigma) \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r} \frac{1}{r} \right) \psi = E\psi \quad (5)$$

mit dem Drehimpulsoperator  $\hat{L} = -i\hbar\vec{r} \times \nabla$ .

Die Lösung des Eigenwertproblems wird gesucht, indem innerhalb der Gleichung die Eigenwerte von  $L$  gesucht und mit ihnen die Gleichung vereinfacht wird. Die Eigenwerte werden als Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  bezeichnet. Damit erscheint Gleichung (5) als

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{1}{r} \frac{\partial^2 r}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{1}{r^2} l(l+1) - (z - \sigma) \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r} \frac{1}{r} \right) \psi_R = E\psi_R. \quad (6)$$

In dieser Gleichung wird die Lösung  $\psi$  in Radialanteil  $\psi_R$  und in Winkelanteil  $\psi_W$  aufgespalten. Die Energieeigenwerte sind

$$E = R_\infty \frac{(z - \sigma)^2}{(k + 1 + l)^2}, \quad k \in \mathbb{N}_0. \quad (7)$$

Der Ausdruck (7) berücksichtigt keine relativistischen Effekte. Diese Näherung hat zur Folge, dass die Energieeigenwerte scheinbar keine Abhängigkeit von den Drehimpulsquantenzahlen zeigen. Unter Berücksichtigung relativistischer Effekte gilt für den Hamilton-Operator in den Schrödinger-Gleichungen

$$\hat{H}_{\text{rel}} \approx \frac{\hat{P}^2}{2m_0} - \frac{1}{8} \frac{\hat{P}^4}{m_0^3 c^2}. \quad (8)$$

Der relativistische Effekt wird als klein angenommen. In dem gefundenen Hamilton-Operator kann der zweite Term also als Störungsoperator angesehen werden. Durch die additive Anpassung des Operators bleiben die vorangegangenen Energieeigenwerte im Wesentlichen erhalten. Die relativistischen Eigenwerte sind die Eigenwerte (7) zuzüglich der Erwartungswerte des Störungsoperators mit den Eigenfunktionen.

Aus Experimenten wie dem Stern–Gerlach-Experiment ist eine weitere Eigenschaft, der Spin, bekannt. Die zugehörige Quantenzahl  $s$  hat nur den Betrag  $1/2$ . Mit dem Drehimpuls der Elektronen geht ein magnetisches Moment einher, welches in Wechselwirkung mit anderen Elektronen tritt. Die Summe des Drehimpulsoperators  $L$  und dem eingeführten Spinoperators  $S$  ergibt die Quantenzahlen  $j = l \pm 1/2$ . Der Einfluss des Spins

auf die Energieeigenwerte kann als klein angenommen werden, somit wird der Effekt mit Hilfe der Störungstheorie und der Diracschen Theorie des relativistischen Elektrons ermittelt. Die Anpassung der Energieeigenwerte erfolgt wie in Abschnitt ?? durch Addition des Erwartungswertes vom angepassten Hamilton-Operators in Bezug auf Eigenfunktionen.

Es ergibt sich die Energieeigenwert-Gleichung

$$E = -R_\infty \left( \frac{(z - \sigma)^2}{n^2} + \alpha^2 \frac{(z - \sigma)^4}{n^3} \left( \frac{1}{j + 1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right), \quad (9)$$

die schließlich die drei Quantenzahlen  $n, l, j$  berücksichtigt. Gleichung (9) stellt die Sommerfeldschen Feinstrukturformel in erster Näherung dar.

### 1.3 Auswahlregeln und erwartete Lage der Spektrallinien

Aus Experimenten ist bekannt, dass nicht alle Quantenübergänge gleich wahrscheinlich sind. Es ergibt sich einerseits, dass Übergänge nicht auftreten, bei welchen sich der Bahndrehimpuls nicht ändert, also  $l = 0$ , oder bei welchen sich die Bahndrehimpulsquantenzahl um mehr als zwei ändert, also  $l \geq 2$ . Andererseits ist die Änderung der Quantenzahl  $j$  sehr wahrscheinlich, wenngleich  $j = 0$  nicht ausgeschlossen ist.

Die Energiedifferenz zwischen einer Änderung in der Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  ist groß im Vergleich zur derjenigen der Änderung in der Quantenzahl  $j$ . Mit der in Abschnitt 2 beschriebenen Vorrichtung wird der Abstand zwischen verschiedenen Bahndrehimpulsquantenzahlen groß und zwischen verschiedenen Quantenzahlen  $j$  klein angenommen. Wegen des binären Spins werden also gewissermaßen für jede Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  zwei dicht beieinander liegende Linien erwartet, die als Dublett-Struktur bezeichnet wird.

### 1.4 Betrachtung der Abschirmungszahlen $\sigma$

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Leuchtelektrons innerhalb des Atoms ist nicht verschwindend, weshalb alle Rumpfelektronen Einfluss auf das Leuchtelektron nehmen. Es erweist sich als sinnvoll, die Abschirmungszahl  $\sigma$  in zwei Teile aufzuspalten.

Der erste Teil,  $\sigma_1$ , ist die Konstante der vollständigen Abschirmung. Sie nimmt mit  $n, l$  und der Ordnungszahl  $Z$  zu und beschreibt den Einfluss aller Rumpfelektronen auf das Leuchtelektron. Der zweite Teil,  $\sigma_2$ , ist die Konstante der inneren Abschirmung. Sie nimmt mit  $n, l$  zu und ist stets kleiner als  $\sigma_1$ .

Der Unterschied zwischen den beiden Konstanten ist für Leuchtelektronen auf der äußeren Schale eines Atoms nur gering, weshalb im Folgenden die Konstante  $\sigma_2$  gesucht wird. Mit

$$E = -R_\infty \left( \frac{(z - \sigma_1)^2}{n^2} + \alpha^2 \frac{(z - \sigma_2)^4}{n^3} \left( \frac{1}{j + 1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right) \quad (10)$$

folgt für die Energiedifferenz

$$E = \frac{R_{\infty} \alpha^2}{n^3} (z - \sigma_2)^4 \frac{1}{l(l+1)} \approx hc \frac{\lambda}{\lambda^2}. \quad (11)$$

## 1.5 Kurze Einführung in Beugungsgitter

Das Gitter bewirkt Beugungsphänomene, anhand derer die Wellenlänge des einfallenden Lichtes bestimmt werden kann. Im Zusammenhang stehen die Wellenlänge des Lichtes und die Ablenkung. Typische für Beugungsbilder am Gitter sind schmale und helle Hauptmaxima. Ihre Lage wird mit

$$\sin \varphi = k \frac{\lambda}{g} \quad (12)$$

mit  $k \in \mathbb{N}_0$  und der Gitterkonstanten  $g$  abgeschätzt. Mit Gleichung (12) ist die Verbindung zwischen Wellenlänge und Ablenkung gegeben.

Im Folgenden werden alle Bezeichnungen der Quantenzustände gemäß der Konvention gewählt. Für die Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  sind aus historischem Grunde die Bezeichnungen sharp (S), principal (P), diffuse (D), fundamental (F). Die Quantenzahlen  $n, l, j$  werden in der Form  $nl_j$ , beispielsweise  $3D_{5/2}$  angegeben.

## 2 Durchführung

### 2.1 Aufbau des Gitterspektralapparates

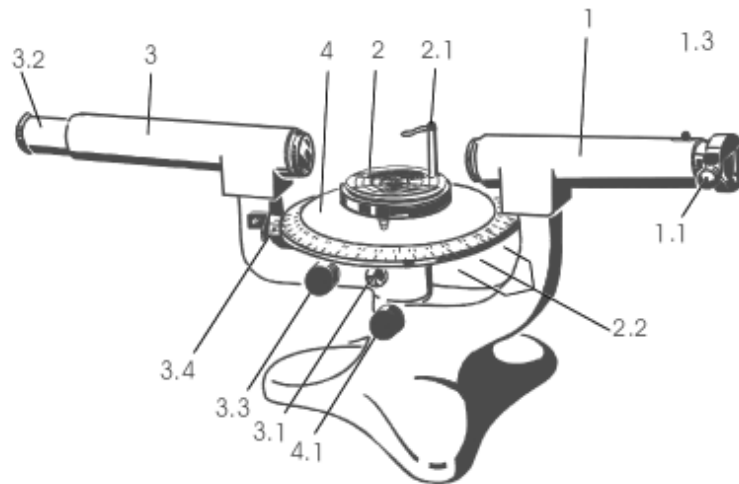


Abbildung 1: Perspektivische Darstellung des verwendeten Gerätes. [1]

Der Gitterspektralapparat ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt. Er besteht im Wesentlichen aus den drei Bestandteilen Kollimatorrohr, Gittertisch und Fernrohr. An der Eintrittsstelle des Kollimatorrohres befindet sich eine Spaltblende, durch welche das untersuchte Licht eintritt. Auf der anderen Seite des Kollimatorrohres befindet sich ein Gittertisch mit Gitter, welches im Gegensatz zum Kollimatorrohr beweglich ist und sich somit um eine vertikale Achse drehen lässt. Im System kommen Linsen zum Einsatz, damit das im Allgemeinen divergente Licht von der Probe parallel eintritt und auf das Gitter trifft. Das Fernrohr ist zur Beobachtung des vom Gitter abgelenkten Lichtes geeignet und kann unabhängig vom Gittertisch gedreht und fein eingestellt werden. Es verfügt darüber hinaus über eine Linse, die das Licht von dem Gitter auf eine Brennebene fokussiert, und ein Fadenkreuz. Somit kann ein reelles Bild des Gitters mit dem Fadenkreuz ausgewertet werden. Für die Justierung müssen Spalt und Fadenkreuz jeweils in den Brennebenen der zugehörigen Objektive sein, die Gitteröffnung vertikal, die Spaltblende kleinstmöglich und die Gitterebene senkrecht zum einfallenden Strahl sein. Es wird ein scharfes Beugungsbild sichtbar. Nach der Justierung wird der Gittertisch festgesetzt und als unbeweglich angesehen. Zur Bestimmung von  $\lambda$  wird das Okularmikrometer benützt. Es wird anhand des Mikrometers der Abstand der Dublettlinien in Skaleneinheiten ausgemessen, hierzu ist eine Eichung notwendig. Dies geschieht durch die Wahl zweier Spektrallinien, deren Wellenlänge bekannt sind und die gleichzeitig durch das Fernrohr beobachtbar sind. Der gemessene Abstand  $s$  von Dublett-Linien lässt sich mithilfe der Formel

$$\lambda = \frac{\cos \bar{\varphi}}{\cos \bar{\varphi}_{1,2}} \frac{s}{t} (\lambda_1 - \lambda_1) \quad (13)$$

umrechnen, in welcher  $\bar{\varphi}_{1,2}$  der gemittelte Wert zwischen zwei Spektrallinien,  $\bar{\varphi}$  der gemittelte Wert zwischen den Dublett-Linien,  $s$  der Abstand der Dublett-Linien und  $t$  der Abstand zweier Spektrallinien ist.

## 2.2 Messprogramm

Zur Kalibrierung der Apparatur werden die Beugungswinkel der Spektrallinien von Quecksilber gemessen. Die Wellenlängen sind in Tabelle 1 angegeben. Anschließend wird das Okularmikrometer mit den grünen oder violetten Spektrallinien skaliert und somit die Messung an Alkali-Atomen ermöglicht.

Es werden Natrium-, Kalium- und Rubidium-Spektren betrachtet. Im Einzelnen werden die Linien der Farben

- Natrium: rot, gelb, grüngelb
- Kalium: zweimal gelb, zweimal grün
- Rubidium: rot (3. und 4. Linie)

genau untersucht, hier wird mithilfe des Okularmikrometers die Distanz der Dublett-Strukturen bestimmt.

### 3 Auswertung

Alle in der Auswertung benutzten Mittelwerte werden über die Gleichung

$$\tilde{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (14)$$

bestimmt. Die Standardabweichung der Mittelwerte ergibt sich zu

$$\Delta\tilde{x} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \tilde{x})^2}. \quad (15)$$

Wird eine Größe bestimmt, welche sich aus fehlerbehafteten Daten zusammensetzt, ergibt sich der absolute Fehler über die GAUSSschen Fehlerfortpflanzung

$$\Delta f(x_1, \dots, x_n) = \sqrt{\left(\frac{df}{dx_1} \Delta x_1\right)^2 + \dots + \left(\frac{df}{dx_n} \Delta x_n\right)^2}. \quad (16)$$

Zur Berechnung aller Größen werden die nicht gerundeten Größen benutzt um Rundungsfehler zu vermeiden. Am Ende der Auswertung aller Größen werden diese auf die erste signifikante Stelle des Fehlers gerundet.

#### 3.1 Bestimmung der Gitterkonstanten $g$

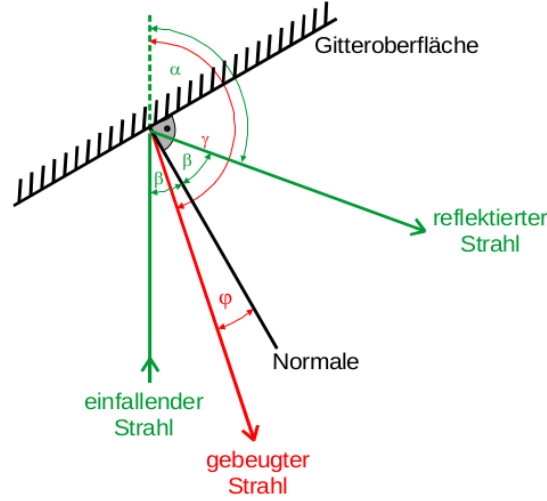
Die gemessenen Winkel entstehen durch Beugung des Lichtes an einem Reflexionsgitter. Für die weitere Auswertung wird daher die Gitterkonstante  $g$  benötigt. Dazu wird das bekannte Spektrum einer Quecksilberdampfampe untersucht.

Spektrallinie		Wellenlänge	Winkel
Intensität	Farbe	$\lambda$ /nm	$\tilde{\varphi}$ /°
stark	gelb	579,1	279,6
stark	gelb	577,0	279,9
stark	grün	546,1	282,0
schwach	blaugrün	491,6	285,7
stark	violett	435,8	289,5
schwach	violett	434,7	289,7
stark	violett	407,8	291,5
stark	violett	404,7	291,7

**Tabelle 1:** Wellenlängen und Winkel der ausgemessenen Spektrallinien.

In Tabelle 1 sind die Winkel  $\tilde{\varphi}$  aufgetragen, unter denen die verschiedenen Spektrallinien auftreten. Zur Bestimmung der tatsächlichen Beugungswinkel müssen einige Korrekturen

durchgeführt werden. Alle Winkel sind relativ zur Position des nullten Maximums bei  $\varphi_0 = 323,6^\circ$  gemessen. Daher muss die Differenz  $\tilde{\varphi} - \varphi_0 = \varphi_{\text{diff.}}$  gebildet werden. Hinzu kommt, dass einlaufender und reflektierter Strahl anders als beim Transmissionsgitter einen Winkel von  $2\beta = 90^\circ$  einschließen. Für die wirklichen Beugungswinkel  $\varphi$  gilt also  $\varphi = \varphi_{\text{diff.}} - \beta$ . Dargestellt wird der geometrische Zusammenhang in Abbildung 2. Um die



**Abbildung 2:** Winkelbeziehungen bei Verwendung eines Reflexionsgitters.  
[1]

Gitterkonstante  $g$  zu bestimmen wird nach Gleichung (12)  $\sin \beta + \sin \varphi$  in Abhängigkeit von der Wellenlänge  $\lambda$  aufgetragen. Es gilt

$$\sin \beta + \sin \varphi = \frac{\lambda}{g}. \quad (17)$$

Daraus ergibt sich mit den Werten aus Tabelle 2 und linearer Regression eine Geraden-

$\varphi / ^\circ$	$\sin(\varphi)$
-0,017	-0,0175
-0,023	-0,0227
-0,059	-0,0593
-0,124	-0,1239
-0,190	-0,1902
-0,194	-0,1937
-0,225	-0,2251
-0,229	-0,2286

**Tabelle 2:** Korrigierte und zur Rechnung benötigte Winkel der Spektrallinien.



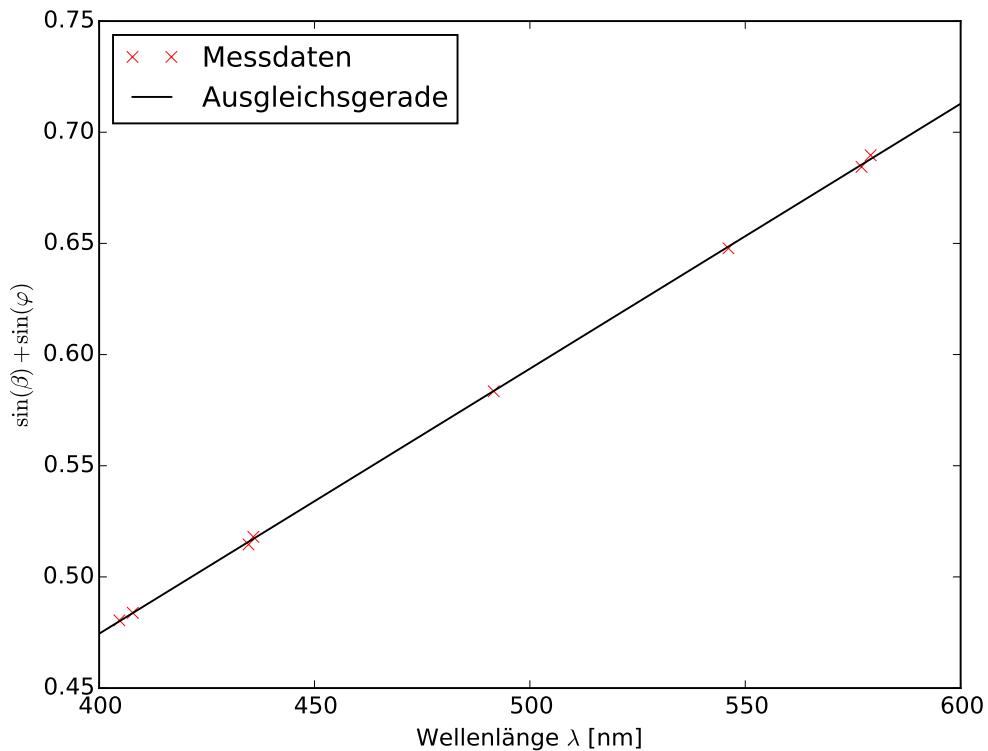
gleichung

$$f(x) = \underbrace{(0.001192 \pm 0.000006)}_{\text{Steigung} \triangleq 1/g} \frac{1}{\text{nm}} x - (0.002 \pm 0.003), \quad (18)$$

deren reziproke Steigung dem Wert der Gitterkonstanten

$$g = (839 \pm 3) \text{ nm} \quad (19)$$

entspricht.



**Abbildung 3:** Lineare Regression zur Bestimmung von  $g$ .<sup>[1]</sup>

### 3.2 Untersuchung der Alkalispektren

Es werden die Spektren einer Natrium-<sup>1</sup>, Kalium - und Rubidiumdampfampe ausgemessen. Nähere Betrachtung erfahren hier die Dublett-Linien. Die beobachteten Linien entstehen durch aufspalten des 3P-Niveaus bei Natrium, des 4P-Niveaus bei Kalium und des 5P-Niveaus bei Rubidium. Da die Dubletts sehr nahe beieinanderliegen wird

---

<sup>1</sup>

zur Abstandsmessung ein Okularmikrometer benutzt. Dieses wird zuvor geeicht. 143 Skalenteile entsprechen einer Winkeländerung von  $0,3^\circ$ . Damit kann der Eichfaktor zu  $\gamma = 0.015 \text{ nm/Skt.}$  berechnet werden. In Tabelle 3 werden die aufgenommenen, sowie um

Element	$\tilde{\varphi} / ^\circ$	$\varphi / ^\circ$	s /Skt.	$\lambda / \text{nm}$	$\Delta\lambda / \text{nm}$	$\Delta E / \text{meV}$	$\sigma$
Na	277,1	0,0262	50,0	$615 \pm 3$	0,73	$2,41 \pm 0,02$	$7,340\,66 \pm 0,000\,06$
	278,9	-0,0052	4,8	$589 \pm 3$	0,70	$0,252 \pm 0,002$	$8,917\,84 \pm 0,000\,04$
	280,3	-0,0297	3,7	$568 \pm 3$	0,05	$0,209 \pm 0,002$	$9,014\,36 \pm 0,000\,03$
Ka	279,8	-0,0209	128,0	$576 \pm 3$	1,88	$7,03 \pm 0,07$	$13,0625 \pm 0,0001$
	279,9	-0,0227	158,0	$575 \pm 3$	2,32	$8,73 \pm 0,08$	$12,7337 \pm 0,0001$
	283,0	-0,0768	113,0	$529 \pm 2$	1,65	$7,34 \pm 0,07$	$12,9996 \pm 0,0001$
	283,3	-0,0820	100,0	$525 \pm 2$	1,46	$6,60 \pm 0,06$	$13,1565 \pm 0,0001$
Rb	276,4	0,0384	656,0	$625 \pm 3$	9,63	$30,5 \pm 0,3$	$26,8692 \pm 0,0002$

**Tabelle 3:** Gemessene, sowie berechnete Werte der Alkali-Spektren.

$\varphi_0$  und  $\beta$  korrigierten Werte gelistet. Der Winkel  $\varphi$ , unter welchem die Liniendubletts zu sehen sind, wird durch Mittelwertbildung der Winkel beider Linien ermittelt. Zwischen den Linien liegt eine Entfernung  $s$ . Die Wellenlänge  $\lambda$ , sowie der Wellenlängenunterschied werden nach Gleichung (13) berechnet. Mit Gleichung (11) kann nun die Energiedifferenz  $E$  und damit die Abschirmungszahl  $\sigma$  bestimmt werden. Die Abschirmungszahlen ergeben sich mit den Werten aus Tabelle 3 zu

$$\sigma_{\text{Na}} = 8,424\,285 \pm 0,000\,003, \quad (20)$$

$$\sigma_{\text{K}} = 12,988\,059 \pm 0,000\,005, \quad (21)$$

$$\sigma_{\text{Rb}} = 26,8692 \pm 0,0002. \quad (22)$$

## 4 Diskussion

Die gemessenen Werte der Abschirmungszahl für Natrium, Kalium und Rubidium weisen sehr geringe absolute Fehler auf. Die Abschirmungszahlen weichen um 12,9%, 0,6% und 0,3% von den Literaturwerten ab. Diese sind gegeben als 7,46, 13,06 und 26,95.[lit] Auffällig ist, dass der relative Fehler von Natrium gegenüber Kalium und Rubidium sehr groß ist. Dies liegt an den sehr nahe beieinanderliegenden Dublettlinien, welche eher schwierig zu messen sind. Da das lange Schauen durch das Fernrohr für die Augen sehr ermüdend ist, könnte ein längerer Messzeitraum die Fehler verringern. Es wurde nicht überprüft, ob der Reflexionswinkel exakt  $2\beta$  beträgt. Dies könnte eine weitere Fehlerquelle sein, da  $\beta$  durchaus für die Auswertung relevant ist. Für eine genauere Eichung des Okularmikrometers wäre es sinnvoll, mehrere Messungen durchzuführen und den fehlerbehafteten Eichfaktor mit in die Berechnung der Abschirmungszahlen einfließen zu lassen. Die Bestimmung der Abschirmungszahlen mit Hilfe eines Gitterspektralapparates ist zu empfehlen.

## Literatur

- [1] TU Dortmund. *Versuch V605: Die Spektren der Alkali-Atome*. URL: <http://129.217.224.2/HOMEPAGE/PHYSIKER/BACHELOR/AP/SKRIPT/V605.pdf> (besucht am 17.05.2015).
- [2] John D. Hunter. „Matplotlib: A 2D Graphics Environment“. In: *Computing in Science and Engineering* 9.3 (2007), S. 90–95. URL: <http://link.aip.org/link/?CSX/9/90/1>. Version 1.3.1.
- [3] Eric Jones, Travis Oliphant, Pearu Peterson u. a. *SciPy: Open source scientific tools for Python*. 2001. URL: <http://www.scipy.org/>. Version 0.14.0.
- [4] Eric O. Lebigot. *Uncertainties: a Python package for calculations with uncertainties*. URL: <http://pythonhosted.org/uncertainties/>. Version 2.4.5.
- [5] Travis E. Oliphant. „Python for Scientific Computing“. In: *Computing in Science and Engineering* 9.3 (2007), S. 10–20. URL: <http://link.aip.org/link/?CSX/9/10/1>. Version 1.8.1.

Die verwendeten Plots wurden mit *matplotlib*[2] erstellt sowie die Berechnungen mit Python-*Numpy*[5], und -*uncertainties*[4] durchgeführt. Die Regressionen stammen, sofern nicht anders angegeben, aus der Python-Bibliothek *Scipy*[3]: *curve-fit*.