МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Физтех-школа аэрокосмических технологий

Лабораторные работы №5.2.2 и №5.2.3 Изучение спектров атомов водорода и дейтерия Изучение молекулярного спектра йода

> Работу выполнила Цветкова Амелия Антоновна Б03-305

Цели работы

- 1. Исследовать спектральные закономерности в оптических спектрах водорода;
- 2. По результатам измерений вычислить постоянную Ридберга для этих двух изотопов водорода, их потенциалы ионизации, изотопические сдвиги линий;

Спектр атомов водорода

Объяснение структуры спектра излучения атомов требует решения задачи о движении электрона в эффективном поле атома - уравнеие Шрёдингера. Для атома водорода определение энергетических уровней значительно упрощается, так как квантово-механическая задача об относительном движении электрона и ядра сводится к задаче о движении частицы с эффективной массой $\mu=m_e M/(m_e+M)$ в кулоновском поле $-Ze^2/r$. Длины волн спектральных линий водородоподобного атома описываются формулой:

$$\frac{1}{\lambda_{mn}} = RZ^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m}\right) \tag{1}$$

где R - константа, называемая постоянной Ридберга, а m и n - целые числа.

Для объяснения спектра атомов водорода Нильс Бор предложил теорию атома, в основу которой положил три постулата:

- 1. из всех возможных с точки зрения классической физики орбит в атоме осуществляются только некоторые стационарные орбиты, при движении по которым, вопреки представлениям классической электродинамики, электрон не излучает фотон;
- 2. из всех возможных орбит в атоме осузествляются только те, для которых момент количества движения равен целому кратному величины постоянной Планка, т.е. $L=n\hbar$;
- 3. излучение или поглощение энергии происходит при перехоже атома из одного стационарного состояние в другое, а частота излучаемого света связана с разность. энергий атома в стационарных состояниях соотношением: $h\nu=E_2-E_1$, где ν частота излучаемой линии.

Если считать ядро неподвижным, то эти энергетические состояния определяются выражением:

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m_e e^4 Z^2}{h^2} \frac{1}{n^2} \tag{2}$$

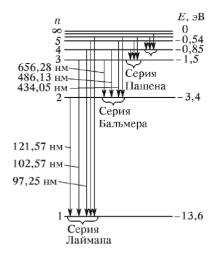


Рис. 1: Уровни энергии атома водорода и образование спектральныъ серий

В данной работе изучается серия Бальмера, линии которой лежат в видимой области, и изотропический сдвиг меджу линиями водорода и дейтерия. Для серии Бальмера n=2. Величина m для первых 4 линий этой серии принимает значение 3,4,5,6. Эти линии обозначаются $H_{\alpha},H_{\beta},H_{\gamma},H_{\delta}$.

Оценим энергии основного и возбужденного состояний атома водорода. Чтобы найти основное состояние квантовой системы, надо минимизировать, с учетом соотношения неопределенностей, полную энергию. Потенциальная энергия электрона равна кулоновской энергии электрона в поле ядра с зарядом. Так как электрон локализован в области размером , то его импульс $p \approx \hbar/r$, и полная энергия определяется выражением:

$$E = \frac{-Ze^2}{r} + \frac{\hbar^2}{2m_e r^2} \tag{3}$$

Условие для минимального значения энергии:

$$r_{\rm B} = \frac{\hbar^2}{Zm_e e^2} \tag{4}$$

Это значение боровского радиуса (радиуса первой орбиты) для электрона в поле ядра с зарядом Z. Энергия основного состояния:

$$E = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2} Z^2 = -RZ^2 \tag{5}$$

Если радиус орбиты равен r, то n-му состоянию электрона соответствует условие:

$$2\pi r = \lambda n \quad (n = 1, 2, 3...),$$
 или $m_e v_n = \frac{nh}{2\pi r}$

Полученное соотношение полностью совпадает со вторым постулатом Бора.

Экспериментальная установка

Для измерения длин волн спектральных линий в работе используется стеклянно-призменный монохроматор-спектрометр УМ-2, предназначенный для спектральных исследований в диапазоне от 0.38 до 1.00 мкм.

Призменный монохроматор УМ-2. В состав прибора УМ-2 входят следующие основные части (рис. 2):

- 1. Входная щель 1, снабженная микрометрическим винтом 9, который позволяет открывать щель на нужную ширину. Обычная ширина щели равна 0.02-0.03 мм.
- 2. Коллиматорный объектив 2, снабженный микрометрическим винтом 8. Винт позволяет смещать объектив относительно щели при фокусировке спектральных линий различных цветов.
- 3. Сложная спектральная призма 3, установленная на поворотном столике 6. Призма 3 состоит из трех склеенных призм Π_1 , Π_2 , и Π_3 . Первые две призмы с преломляющими углами 30° изготовлены из тяжелого флинта, обладающего большой дисперсией. Промежуточная призма Π_3 сделана из крона. Лучи отражаются от ее гипотенузной грани и поворачиваются на 90°. Благодаря такому устройству дисперсии призм Π_1 и Π_2 складываются.
- 4. Поворотный столик 6, вращающийся вокруг вертикальной оси при помощи микрометрического винта 7 с отсчетным барабаном. На барабан нанесена винтовая дорожка с градусными делениями. Вдоль дорожки скользит указатель барабана. При вращении барабана призма поворачивается, и в центре поля зрения появляются различные участки спектра.
- 5. Зрительная труба, состоящая из объектива 4 и окуляра 5. Объектив создает изображение входной щели 1 различных цветов в своей фокальной плоскости. В этой же плоскости расположен указатель 10. Изображение щели рассматривается через окуляр 5. В случае необходимости

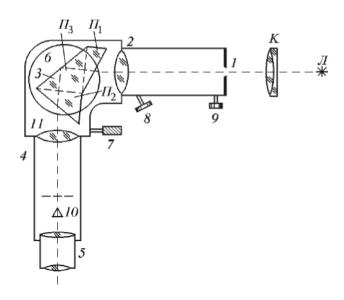


Рис. 2: Устройство монохроматора УМ-2

окуляр может быть заменен выходной щелью, пропускающей одну из линий спектра. В этом случае прибор служит монохроматором.

- 6. Массивный корпус 11, предохраняющий прибор от повреждений и загрязнений.
- 7. Оптическая скамья, на которой могут перемещаться рейтеры с источником света Π и конденсором K, служащим для концентрации света на входной щели. Источник света рекомендуется располагать на расстоянии 40–50 см от щели, а конденсор на расстоянии 10–13 см от источника.
- 8. Пульт управления, служащий для питания источников света и осветительной системы спектрометра. На пульте имеются гнезда для подключения осветителей (3,5 В), неоновой лампы и лампы накаливания. Тумблеры позволяют включать лампочки осветителей шкал и указателя спектральных линий. Яркость освещения указателя регулируется реостатом.

При подготовке УМ-2 к наблюдениям особое внимание следует обращать на тщательную фокусировку, чтобы указатель 10 и спектральные линии имели четкие, ясные границы. Фокусировка производится в следующем порядке. Перемещая окуляр, следует получить резкое изображение острия указателя 10. Осветив входную щель прибора ртутной лампой, нужно найти одну из спектральных линий и получить ее резкое изображение при помощи микрометрического винта 8. При проведении измерений в другой части спектра эта операция по фокусировке должна проводиться вновь.

Для отсчета положения спектральной линии ее центр совмещается с острием указателя. Отсчет проводится по делениям барабана. Для уменьшения ошибки ширину входной щели делают по возможности малой (0.01-0.02 мм) по микрометрической шкале). Для наблюдения самых слабых линий в крайней фиолетовой области щель приходится несколько расширять (до 0.03-0.05 мм). Глаз лучше замечает слабые линии в движении, поэтому при наблюдении полезно слегка поворачивать барабан в обе стороны от среднего положения.

Спектрометр УМ-2 нуждается в предварительной градуировке. Для градуировки в коротковолновой части спектра удобно применять ртутную лампу ПРК-4, а в длинноволновой и средней части спектра – неоновую лампу. Таблицы спектральных линий ртути и неона с визуальной оценкой их относительной интенсивности приведены в Приложении V.

Градуировочную кривую следует строить в крупном масштабе на листе миллиметровой бумаги. По оси x откладываются градусные деления барабана, а по оси y — длины волн соответствующих линий. Иногда при построении графика некоторые экспериментальные точки оказываются смещенными от плавной кривой. Чаще всего такие «выбросы» свидетельствуют о неправильной расшифровке наблюдаемой картины спектральных линий (главным образом, для неона). В этом случае необходимо более внимательно сопоставить картину с таблицей и

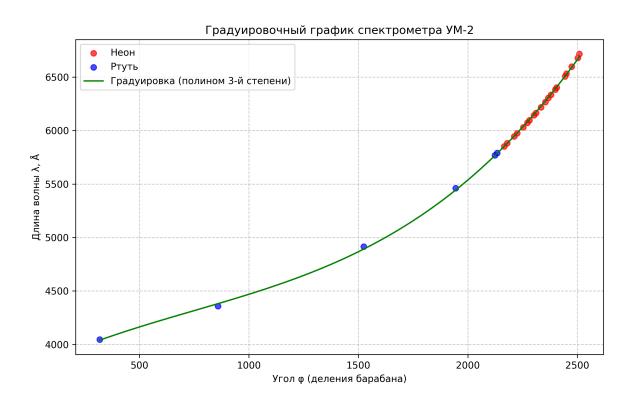
внести в градуировочный график необходимые исправления.

Водородная лампа. В опытах по измерению длин волн бальмеровской серии источником света служит водородная трубка Н-образной формы, питаемая от катушки Румкорфа. Наибольшая яркость спектра достигается в том случае, когда источником света служит торец горизонтальной части трубки (капилляра).

Для увеличения яркости интересующих нас линий атомарного водорода в состав газа, которым заполняют трубку при ее изготовлении, добавляют пары воды. Молекулы воды в электрическом разряде разлагаются, образуя атомарный водород. Трубка заполняется газом до давления 5–10 Тор.

Ход работы

1. Построим градуировочный график:



2. Измерим положение линий $H_{\alpha}, H_{\beta}, H_{\gamma}, H_{\delta}$ и с помощью калибровочного графика определим их длины волн:

H_{α}	H_{β}	H_{γ}	H_{δ}
2466	не видим	1472	836
λ_{α}	λ_{eta}	λ_{γ}	λ_{δ}
656.7	_	483.88	436.75

3. Убедимся, что отношение длин волн водородных линий соответствует формуле:

$$\frac{1}{\lambda_{mn}} = RZ^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

Для серии Бальмера, наблюдаемой в данной работе, n=2. Линии H_{α} , H_{β} , H_{γ} , H_{δ} соответствуют переходам с m=3,4,5,6 соответственно.

Отношение длин волн двух линий должно быть обратно пропорционально отношению разностей $\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$.

Вычислим теоретические отношения длин волн линий H_{γ} и H_{δ} к длине волны H_{α} , приняв её за эталон.

• Для
$$H_{\alpha}$$
 $(m=3)$: $\Delta_{\alpha} = \frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} = \frac{1}{4} - \frac{1}{9} = \frac{5}{36}$

• Для
$$H_{\gamma}$$
 $(m=5)$: $\Delta_{\gamma} = \frac{1}{2^2} - \frac{1}{5^2} = \frac{1}{4} - \frac{1}{25} = \frac{21}{100}$

• Для
$$H_\delta$$
 $(m=6)$: $\Delta_\delta = \frac{1}{2^2} - \frac{1}{6^2} = \frac{1}{4} - \frac{1}{36} = \frac{8}{36} = \frac{2}{9}$

Теоретические отношения:

$$\frac{\lambda_{\gamma}}{\lambda_{\alpha}}\Big|_{\text{Teop}} = \frac{\Delta_{\alpha}}{\Delta_{\gamma}} = \frac{5/36}{21/100} = \frac{5}{36} \cdot \frac{100}{21} = \frac{500}{756} \approx 0.6614$$

$$\frac{\lambda_{\delta}}{\lambda_{\alpha}}\Big|_{\text{Teop}} = \frac{\Delta_{\alpha}}{\Delta_{\delta}} = \frac{5/36}{2/9} = \frac{5}{36} \cdot \frac{9}{2} = \frac{45}{72} = 0.6250$$

Экспериментальные отношения, рассчитанные по измеренным длинам волн ($\lambda_{\alpha}=656.7$ нм, $\lambda_{\gamma}=483.88$ нм, $\lambda_{\delta}=436.75$ нм):

$$\left. \frac{\lambda_{\gamma}}{\lambda_{\alpha}} \right|_{_{\rm SKCII}} = \frac{483.88}{656.7} \approx 0.737$$

$$\left. \frac{\lambda_{\delta}}{\lambda_{\alpha}} \right|_{\text{\tiny SKCII}} = \frac{436.75}{656.7} \approx 0.665$$

Сведём результаты в таблицу:

Отношение	Теоретическое	Экспериментальное	Расхождение
$\lambda_{\gamma}/\lambda_{\alpha}$	0.6614	0.737	$\sim 11.4\%$
$\lambda_{\delta}/\lambda_{\alpha}$	0.6250	0.665	$\sim 6.4\%$

Экспериментальные отношения длин волн водородных линий по порядку величины соответствуют формуле Ридберга, однако наблюдаются заметные расхождения (6-11%). Эти расхождения могут быть связаны с погрешностями градуировки спектрометра, особенно в фиолетовой/синей области спектра, где дисперсия велика.

4. Для каждой из наблюдаемых линий водорода вычислим значение постоянной Ридберга $R_{\rm H}$, определим ее среднее значение по всем измерениям и оценим погрешность.

$$R_H = \frac{1}{\lambda_{mn} \cdot Z^2 \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)}$$

где для атома водорода Z=1, для серии Бальмера n=2.

• Для линии
$$H_{\alpha}$$
 $(m=3)$: $\lambda_{\alpha}=656.7$ нм $=656.7 \cdot 10^{-9}$ м
$$R_{H\alpha}=\frac{1}{656.7 \cdot 10^{-9} \cdot \left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{3^2}\right)}=\frac{36}{656.7 \cdot 10^{-9} \cdot 5}\approx 1.096 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$$

• Для линии
$$H_{\gamma}$$
 $(m=5)$: $\lambda_{\gamma}=483.88$ нм $=483.88 \cdot 10^{-9}$ м
$$R_{H\gamma}=\frac{1}{483.88 \cdot 10^{-9} \cdot \left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{5^2}\right)}=\frac{100}{483.88 \cdot 10^{-9} \cdot 21}\approx 0.984 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

• Для линии
$$H_{\delta}$$
 $(m=6)$: $\lambda_{\delta}=436.75$ нм $=436.75\cdot 10^{-9}$ м $R_{H\delta}=\frac{1}{436.75\cdot 10^{-9}\cdot \frac{1}{2^2}-\frac{1}{6^2}}=\frac{9}{436.75\cdot 10^{-9}\cdot 2}\approx 1.030\cdot 10^7$ м $^{-1}$

Среднее значение постоянной Ридберга:

$$\bar{R_H} = \frac{R_{H\alpha} + R_{H\gamma} + R_{H\delta}}{3} = \frac{1.096 + 0.984 + 1.030}{3} \cdot 10^7 \approx 1.037 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

Оценка погрешности проводится как стандартное отклонение среднего:

Вычислим квадраты отклонений от среднего:

•
$$(R_{H\alpha} - \bar{R}_H)^2 = (1.096 - 1.037)^2 \cdot 10^{14} \approx (0.059)^2 \cdot 10^{14} \approx 0.00348 \cdot 10^{14}$$

•
$$(R_{H\gamma} - \bar{R_H})^2 = (0.984 - 1.037)^2 \cdot 10^{14} \approx (-0.053)^2 \cdot 10^{14} \approx 0.00281 \cdot 10^{14}$$

•
$$(R_{H\delta} - \bar{R_H})^2 = (1.030 - 1.037)^2 \cdot 10^{14} \approx (-0.007)^2 \cdot 10^{14} \approx 0.00005 \cdot 10^{14}$$

Сумма квадратов отклонений:

$$\sum (R_i - \bar{R_H})^2 \approx (0.00348 + 0.00281 + 0.00005) \cdot 10^{14} = 0.00634 \cdot 10^{14}$$

Стандартное отклонение для выборки (n = 3):

$$s = \sqrt{\frac{\sum (R_i - \bar{R_H})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.00634 \cdot 10^{14}}{2}} \approx 0.0563 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

Стандартная ошибка среднего:

$$\Delta R_H = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0.0563 \cdot 10^7}{\sqrt{3}} \approx 0.0325 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

Округляем погрешность до одной значащей цифры: $\Delta R_H \approx 0.03 \cdot 10^7 \,\mathrm{m}^{-1}$. Среднее значение округляем соответственно: $\bar{R}_H \approx 1.04 \cdot 10^7 \,\mathrm{m}^{-1}$.

Окончательный результат:

$$R_H = (1.04 \pm 0.03) \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

Табличное значение постоянной Ридберга для бесконечно тяжелого ядра:

$$R_{\infty} = 1.097373 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

Расхождение между экспериментальным и табличным значениями:

$$\delta = \frac{|R_{\infty} - \bar{R}_H|}{R_{\infty}} \cdot 100\% = \frac{|1.097 - 1.04|}{1.097} \cdot 100\% \approx 5.2\%$$

Спектр молекул йода

В первом приближении энергия молекулы может быть представлена в виде:

$$E = E_e + E_0 + E_r$$

где E_e - энергия электронных уровней, E_0 - энергия колебательных уровней, E_r - энергия вращательных уровней. Спектр молекулярного йода представлен на рисунке. Видимый спектр состоит из 0-й и 1-й серий Деландра. 2-я серия в 10 раз менее интенсивная, чем 0-я, и поэтому ей пренебрегаем.

В данной работе рассматриваются оптические переходы, то есть переходы, связанные с излучением фотонов в видимом диапазоне длин волн. Они соответсвтуют переходам между различными электронными состояниями. При этом также происходят изменения вращательного и колебательного состояний, однако в реальности ввиду малости характерных энергий вращательные переходы ненаблюдаемы.

В работе изучаются переходы из колебательного состояния с номером n_1 освновного электронного уровня с энергией E_1 в колебательное состояние с номером n_2 на электронный уровень с энергией E_2 Энергия таких переходов описывается формулой:

$$h\nu_{n_1,n_2} = (E_2 - E_1) + h\nu_2(n_2 + \frac{1}{2}) - h\nu_1(n_1 + \frac{1}{2})$$
(6)

где ν_1 и ν_2 суть энергии колебательных квантов на электронных уровнях с энергиями E_1 и E_2 . При достаточно больших квантовых числах n_1 и n_2 колебательные уровни переходят в непрерывный спектр, что соответствует диссоциации молекулы. Наименьшая энергия, которую нужно сообщить молекуле в нижайшем колебательном состоянии, чтобы она диссоциировала, называется энергией диссоциации.

Экспериментальная установка

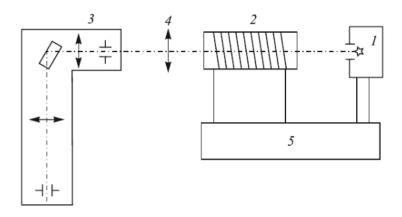


Рис. 3: Схема экспериментальной установки

В данной работе спектр поглощения паров йода наблюдается визуально на фоне сплошного спектра лампы накаливания 1, питаемой от блока питания 5. Кювета 2 с кристаллами йода подогревается резистором, подключенным вместе с лампой накаливания к блоку питания. Линза 4 используется для формирования пучка света, проходящего через кювету, и фокусировки его на входной щели монохроматора. В результате подогрева кристаллы йода частично возгоннотся, образуя пары с легкой фиолетовой окраской. Монохроматор 3 используется в качестве спектроскопа, позволяющего визуально наблюдать линии поглощения молекул йода на фоне сплошного спектра излучения лампы накаливания в видимой области.

Ход работы

- 1. Определим деления барабана монохроматора, соответствующие:
 - Линия $h\nu_{1,0}$ (самая длинноволновая): $n_{1,0}=2290$
 - Линия $h\nu_{1,5}$ (шестая от края): $n_{1,5} = 2186$
 - Граница схождения спектра $h\nu_{\rm rp}$: $n_{\rm rp}=1688$
- 2. По градуировочному графику монохроматора определим соответствующие длины волн:

	Деления барабана, п	Длина волны, нм
$h\nu_{1,0}$	2290	647.6
$h\nu_{1,5}$	2186	632.4
$h\nu_{ ext{rp}}$	1688	557.2

3. Вычислим энергию колебательного кванта возбужденного состояния молекулы йода:

$$h\nu_2 = \frac{h\nu_{1,5} - h\nu_{1,0}}{5} = \frac{1.961 - 1.914}{5} \approx 0.0094 \text{ } 9B$$

- 4. Используя полученные результаты, а также данные, что энергия колебательного кванта основного состояния $h\nu_1=0.027$ вы энергия возбуждения атома E=0.94 вычислим:
 - (a) энергию электронного перехода $h\nu_{\text{эл}}$:

$$h\nu_{\text{\tiny 9,II}} = h\nu_{1,0} + \frac{1}{2}h\nu_1 - \frac{1}{2}h\nu_2 = 1.914 + 0.0135 - 0.0047 \approx 1.923 \text{ }9B$$

(b) энергию диссоциации молекулы в основном состоянии D_1 :

$$D_1 = h\nu_{\rm rp} + E_a - \frac{1}{2}h\nu_1 = 2.225 + 0.94 - 0.0135 \approx 3.151 \text{ 9B}$$

(c) энергию диссоциации молекулы в возбужденном состоянии D_2 :

$$D_2 = h\nu_{\rm rp} - h\nu_{\rm эл} - \frac{1}{2}h\nu_2 = 2.225 - 1.923 - 0.0047 \approx 0.297$$
 эВ

Параметр	Эксперимент	Таблица	Расхождение
D_1 , эВ	3.151	1.5425	104%
D_2 , эВ	0.297	0.69	57%

Выводы

По спектрам атома водорода

- 1. Экспериментально исследована серия Бальмера спектра атома водорода. Измерены длины волн линий H_{α} (656.7 нм), H_{γ} (483.88 нм) и H_{δ} (436.75 нм). Линия H_{β} не наблюдалась.
- 2. Проверка соотношения длин волн показала качественное соответствие формуле Ридберга. Наблюдаемые расхождения (6-11%) связаны с погрешностями измерений, особенно в синефиолетовой области спектра, где дисперсия монохроматора УМ-2 наибольшая.
- 3. По результатам измерений вычислена постоянная Ридберга для водорода:

$$R_H = (1.04 \pm 0.03) \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

8

Расхождение с табличным значением $R_{\infty} = 1.097 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ составляет 5.2%.

4. Наибольший вклад в погрешность внесла линия H_{γ} .

По спектру поглощения молекул йода

- 1. Исследован колебательно-вращательный спектр поглощения паров йода. Измерены положения характерных линий и границы схождения спектра.
- 2. Определена энергия колебательного кванта возбужденного состояния:

$$h\nu_2 = 0.0094 \text{ sB}$$

- 3. Рассчитаны основные параметры молекулы йода:
 - Энергия электронного перехода: $h\nu_{\text{эл}} = 1.923$ эВ
 - Энергия диссоциации в основном состоянии: $D_1 = 3.151$ эВ
 - Энергия диссоциации в возбужденном состоянии: $D_2 = 0.297$ эВ
- 4. Обнаружены значительные расхождения с табличными значениями (D_1 104%, D_2 57%), что может быть связано с погрешностью градуировки монохроматора в области 500-650 нм или влиянием температуры на населенность колебательных уровней.

Общий вывод

В данной лабораторной работе мы увидели принципиальное различие между атомными и молекулярными спектрами. В атомных спектрах наблюдаются дискретные линии, соответствующие электронным переходам, в то время как молекулярные спектры имеют полосатую структуру, обусловленную наложением колебательных и вращательных переходов на электронные. Экспериментальные результаты неплохо согласуются с теоретическими значениями в пределах погрешностей измерений.