

***KVANTENIVÅER OG KVANTESPRANG,
eller ABSORPSJON OG EMISJON AV FOTONER***

OPPGAVER

- 1) Mål emisjonsspekteret fra hydrogenatomer i en utladningslampe. Kontroller at posisjonene til emisjonslinjene er i overensstemmelse med teoretiske verdier.
- 2) Mål emisjonsspekteret til en Helium lampe (eventuelt Na-lampe). Bestem bølgelengdene for de forskjellige emisjonslinjene i dette spekteret og identifiser energinivåene som de forskjellige spektrallinjene kommer fra.
- 3) Bestem transmisjonsspekteret for Holmium ioner i løsning ved bruk av en kontinuerlig lyskilde (Wolfram- glødetrød). Mål spekteret fra kilden også, og beregn absorpsjonsspekteret til Holmium-ionene. Finn fra dette spekteret energidifferensen mellom grunntilstanden og første eksiterte tilstand, og konsentrasjonen av Holmium ionene i løsningen.

Hensikten med denne øvelsen er å gjøre seg kjent med emisjons- og absorpsjonslinjer til atomer og faste stoffer, og instrumenteringen som ligger til grunn for slike målinger. Dette innebærer en kort innføring i kvantemekaniske begreper, og fysikken som er knyttet til instrumentene.

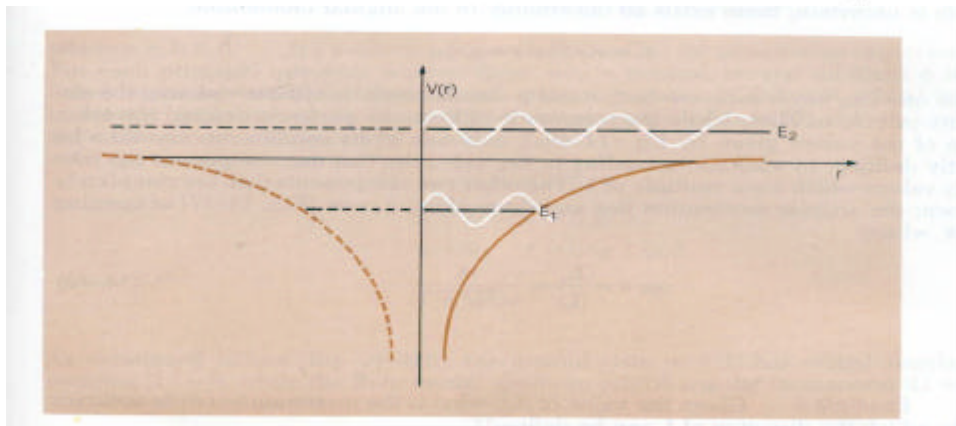
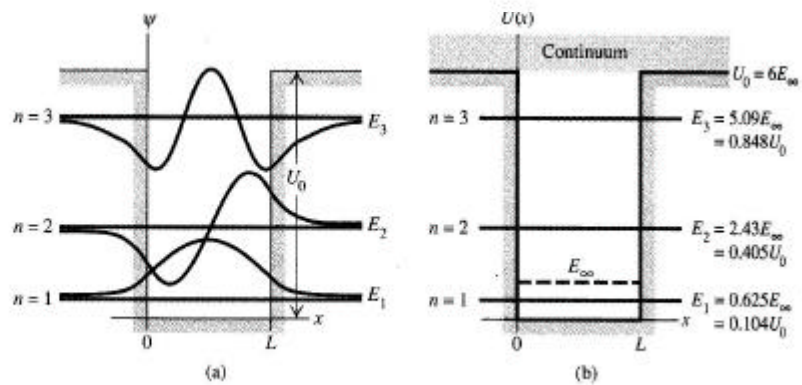
BAKGRUNNSSTOFF

Bundne tilstander- energinivåer og egenfunksjoner

Elektronene i atomer og molekyler er elektrostatiske bundet til de positivt ladde kjernene. Bundne tilstander opptrer når samlet energi til elektronet, som setter seg sammen av kinetisk- og potensiell energi, er negativ. Null energi regnes som den asymptotiske verdien av den potensielle energien, når elektronets avstand fra kjernene øker.

I figurene nedenfor er vist to eksempler på potensialbrønner, en firkantbrønn med endelig dybde og et Coulombpotensial, med tilhørende kvantiserete energinivåer og egenfunksjoner (i Coulombpotensialet er det bare tegnet inn en bundet og en ikke-bundet tilstand. I firkantbrønnen er, av regnetekniske årsaker, bunnen av brønnen lagt på null potensial).

42-8 (a) Wave functions for the three bound states for a particle in a finite potential well with depth U_0 , for the case $U_0 = 6E_\infty$, where E_∞ is the ground-state energy for a particle in an infinitely deep well with the same width. (b) Energy-level diagram for this system. The energies are expressed both as multiples of E_∞ and as fractions of U_0 . All energies greater than U_0 are possible; these states form a continuum.



Potensialet for en partikkel i en brønn med endelig dybde (øverst) og for Coulombpotensialet (nederst).

Under slike forhold, når samlet energi er mindre enn omkringliggende potensialbarriere, vil bare et bestemt utvalg av bølgepaketter (elektronets bølgefunksjoner) kunne eksistere i potensialbrønnen, og dermed er bare visse elektron-energier mulige.

I prinsippet er dette utvalget av stående elektron-bølgepaketter egenfunksjonene til Schrødingers likning for dette systemet, med randbetingelser. Til enhver egenfunksjon hører en egenfrekvens, eller et kvantisert energinivå. Egenfunksjonen med lavest energi kalles grunntilstanden, og ved romtemperatur vil de fleste elektronene befinne seg i dette nivået. Energien til grunntilstanden kalles gjerne E_0 .

Absorpsjon og emisjon

Bundne elektroner kan komme i høyere energitilstander (E_i), kalt eksiterte nivåer, ved absorpsjon av et lyskvant. For at absorpsjon skal skje, må energien i det innfallende kvantet ($h\nu_i$) være like stor som forskjellen mellom to energinivåer for elektronet i atomet:

$$h\nu_i = E_i - E_0, \quad \text{absorpsjonsbetingelsen}$$

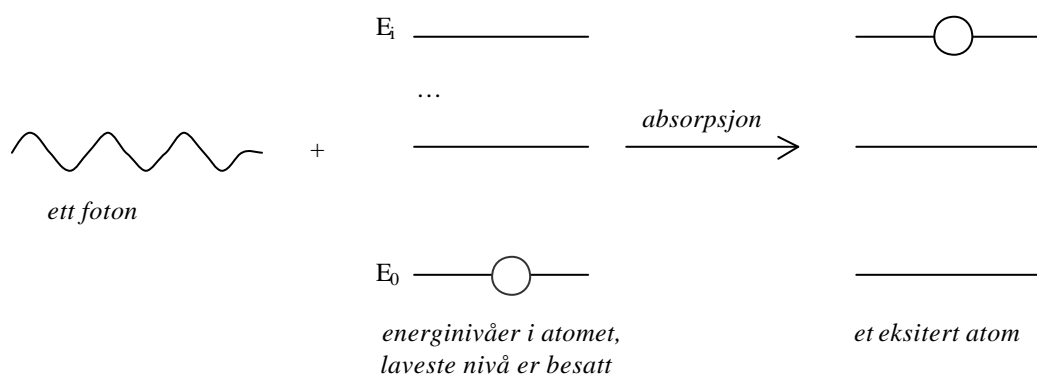
der ν_i er frekvensen til det innfallende fotonet. Dette kalles gjerne resonansbetingelsen, og sier at fotonet må ha samme frekvens eller energi som energiforskjellen i atomet. Den andre betingelsen for absorpsjon er at *transisjonsdipolmomentet* for overgangen må være forskjellig fra null. Dette er definert slik:

$$\int_V \mathbf{y}_i^* \cdot e\vec{r} \cdot \mathbf{y}_0 \cdot dt \neq 0, \quad \text{utvalgsregelen}$$

e er elektronets ladning og r er posisjonsvektoren til elektronet og produktet $e\vec{r}$ blir det vanlige dipolmomentet.

For l kvantetallets vedkommende fører dette med seg; $\Delta l = \pm 1$ (utvalgsregel for l)

En framstiller ofte absorpsjon av ett foton i et atom/molekyl på følgende måte:



Absorpsjon av ett foton i et atom

Ikke bare innfallende kvanter kan eksitere bundne elektroner. Akselererte elektroner i utladningsrør, hvor det legges spenning over røret, vil kolliderer med atomene og eksitere de bundne elektronene også.

En eksitert tilstand er ustabil, og vil på et tilfeldig tidspunkt etter eksitasjonen falle tilbake til grunntilstanden, samtidig som ett kvant med en veldefinert energi sendes ut. Dette kalles emisjon (fluorescens).

Energinivåer i hydrogenatomet

Schrödingerlikningen for hydrogenatomet er en løsbart likning og de mulige energinivåene (E_n) kjente:

$$E_n = -\frac{hc \cdot R_y}{n^2},$$

der R_y kalles Rydbergkonstanten. Kvantetallet n kan anta verdiene:

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots, \quad (\text{alle heltallige verdier})$$

Emisjonslinjene i den synlige delen av spekteret skyldes overganger fra nivåer med kvantetall $n > 2$ ned til $n = 2$ nivået, og kalles Balmer serien (se energiskjemaet til hydrogen). En kan dermed regne ut hvilke bølgelengder som er teoretisk forventet:

$$h\nu(n,2) = \frac{hc}{\lambda(n,2)} = hc \cdot R_y \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad \text{eller:}$$

$$\frac{1}{\lambda(n,2)} = R_y \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad (\text{Bølgelengdene for Balmerserien}), \text{ der}$$

$$R_y = \frac{mc}{2h} \cdot \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 ch}\right)^2 = 10967758.1 \text{ m}^{-1} \quad \text{Rydbergkonstanten}$$

Dette er vist i energidiagrammet (termdiagrammet) under.

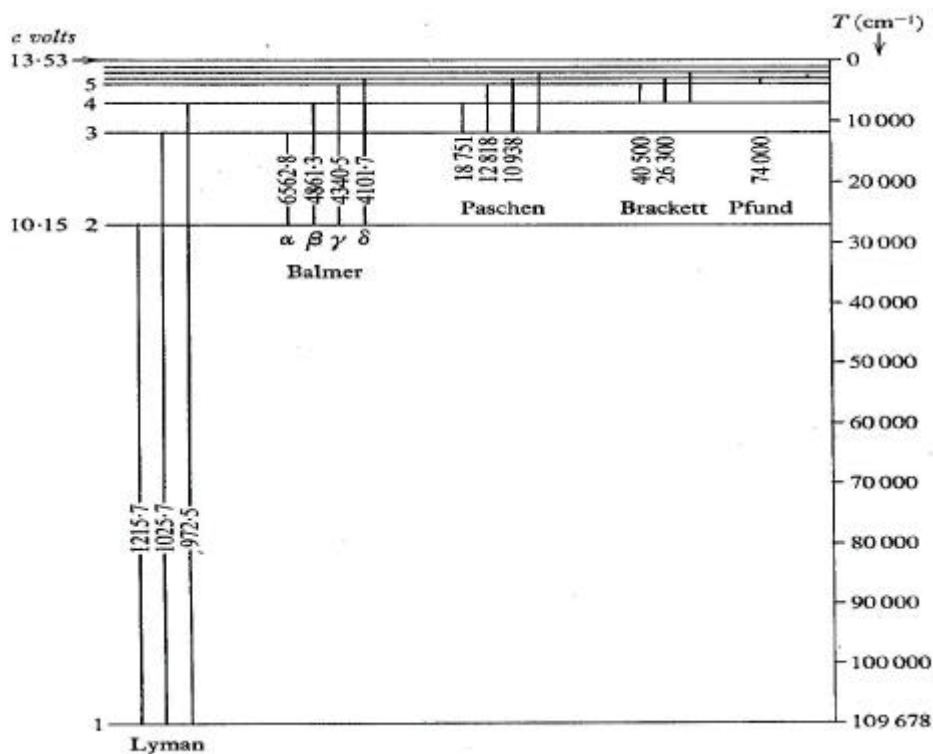


FIG. III, 1. Term diagram of hydrogen.

Energivåner for hydrogenatomet, med tillatte overganger

Kvantenivåer i Natriumatomer

Nøytralt natrium omgir seg med 11 elektroner. De mulige nivåene for hvert elektron er sammenliknbare med elektronet i hydrogenatomet, når en ser bort fra vekselvirkningen mellom elektronene. Når en fyller inn elektroner i de mulige nivåene, må en videre ta hensyn til at maksimalt to elektroner kan inngå i samme tilstand, siden elektroner er fermioner. I hydrogen vil alle l -kvantetall (kvantetall for angulært moment) tilhørende samme hovedkvantetall n ha samme energi (degenerasjon). I Na-atomet dermot, vil ulike verdier på l -kvantetallet innen ett hovedskall (samme n) gi tilstander med forskjellig energi. Energivånene i Na-atomet er både bestemt av n og l kvantetallet (se figuren for energivånene i Na). De 11 elektronene i Na-atomet fylles inn i de nederste nivåene på følgende måte: De 2 første i 1^1S -nivået ($n = 1$ og $l = 0$), de 2 neste i 2^1S -nivået ($n = 2$ og $l = 0$) og de neste 6 i 2^1P nivået ($n = 2$ og $l = 1$). Når $l = 1$, som også kalles en P-tilstand, kan det magnetiske

kvantetallet m anta 3 verdier, $-1, 0, +1$, derfor kan 6 elektroner fylles inn i P tilstanden. Det siste elektronet besetter 3S nivået ($n = 3, l = 0$). Forenklet skrives dette slik, og kalles *elektronkonfigurasjonen* til atomet:

$$(1S)^2(2S)^2(2P)^6(3S)^1$$

Det ytterste elektronet i Na vil i grunntilstanden befinne seg i 3S nivået. Dette elektronet er løsest bundet og lar seg lettest eksitere i utladningslampe. Emisjonslinjene fra en slik lampe skyldes kvantespranget til elektronet fra ett eksitert nivå tilbake til grunntilstanden. Ikke alle kvantesprang eller overganger er like sannsynlige. Er overgangssannsynligheten stor, som vi si at sjansen i tidsenheten for kvantesprang er stor, vil vedkommende emisjonslinje bli sterk. Spranget fra 3P nivået tilbake til 3S nivået er meget sannsynlig sammenliknet med andre overganger i Na-atomet ($Dl=1$).

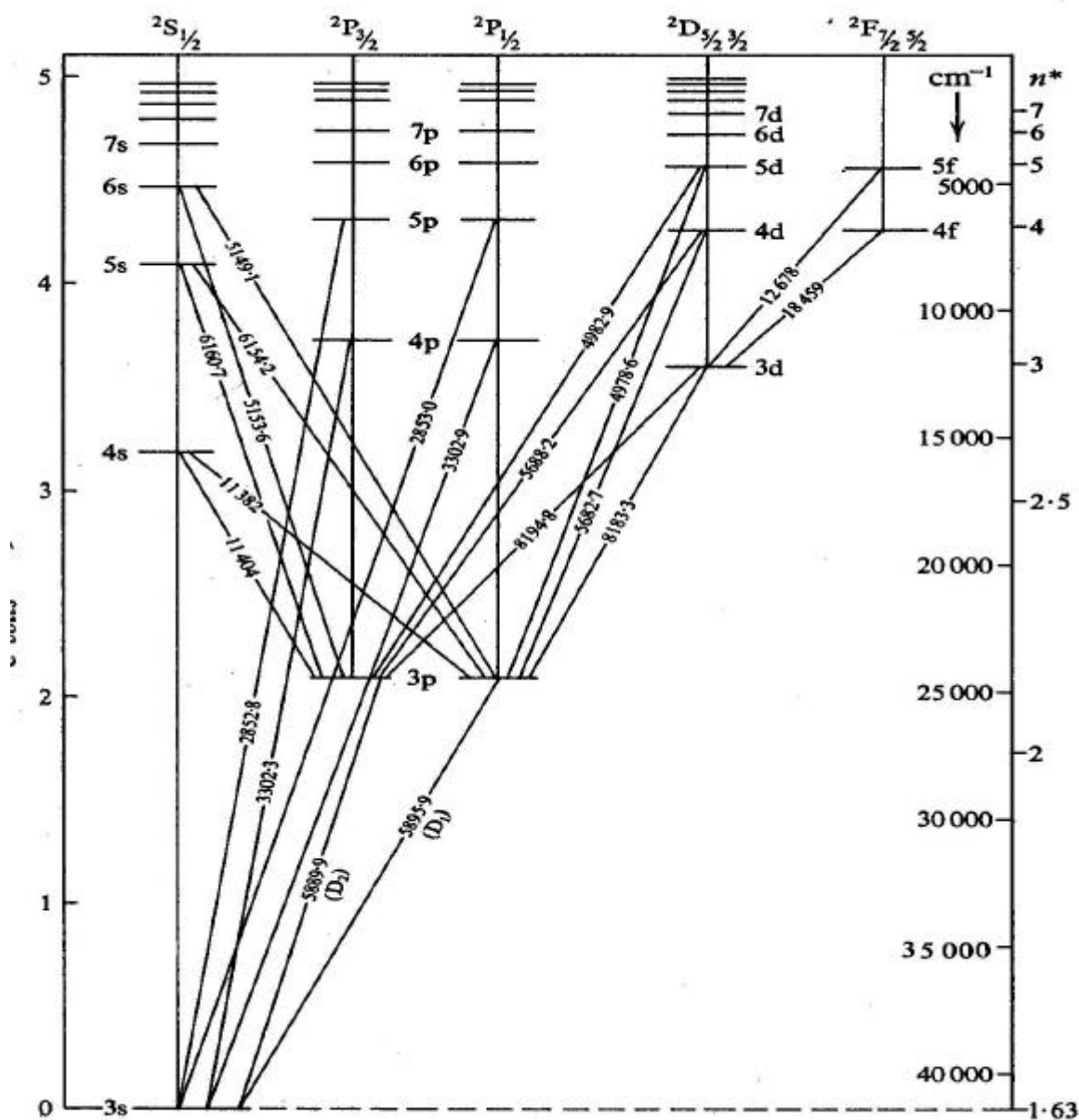


FIG. III, 17. Term diagram of Na.

Energivåer og overganger i Na-atomer

Natriumdubletten.

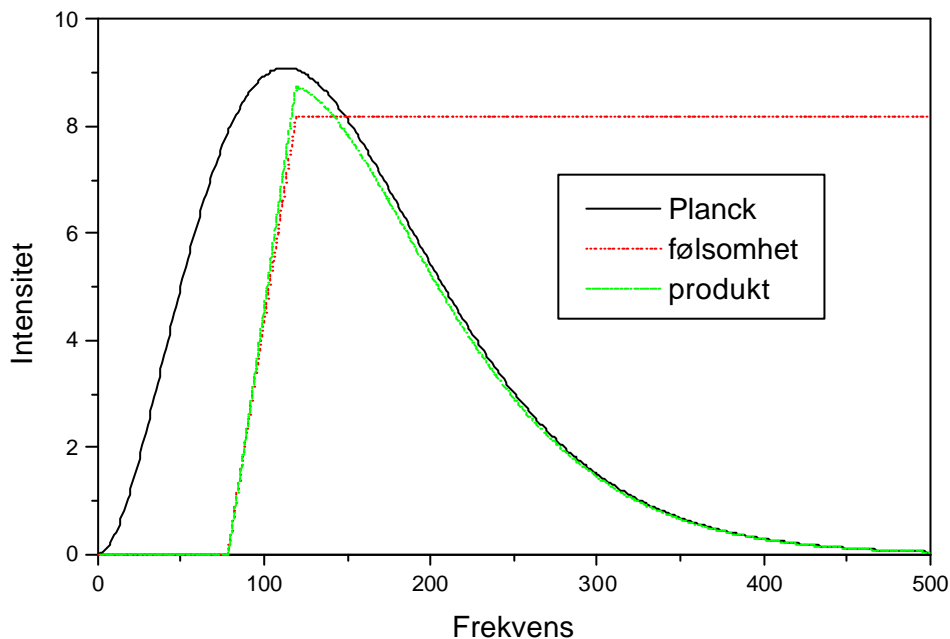
Elektroner har egenspinn, som er en indre egenskap og ikke kan beskrives med kartesiske koordinater, i tillegg til at de roterer om atomkjernen, som gir opphav til banespinn. Egenspinnet er også kvantisert med spinn $S = 1/2$, som gir opphav til to z-komponenter, en med $m_s = +1/2$ (kalles **a** spinn) og $m_s = -1/2$ (kalles **b** spinn). Ett elektron som er eksitert til 3P nivået kan enten ha α eller β spinn. Det finnes et lite bidrag til energien, kalt spinnbane energileddet, som avhenger både av bane- og egenspinnet, slik at 3P nivået i virkeligheten er litt oppsplittet, og dette kalles Na-dubletten. Ved bruk av små spalteåpninger på monokromatoren vil dette kunne ses (se termdiagrammet over).

Kontinuerlige spektra

I motsetning til atomer og molekyler, vil faste legemer med en viss temperatur (slike som sola eller en glødetråd), sende ut fotoner med alle mulige frekvenser. Dette kalles temperaturstråling eller svart stråling, og for et ideelt svart legeme vil spekteret fra dette følge Plancks strålingslov.

I et fotomultiplikatorrør (eller andre lysmålere) vil bare fotoner med en viss minsteenergi kunne løsribe elektroner fra fotokatoden. Det er bare løsrevne elektroner som årsaker måling av kvanter. Dette betyr at det målte spekteret $S_m(\mathbf{I})$, er et produkt av det virkelige spekteret, $S(\mathbf{I})$ og lysmålerens spektrale følsomhet; $R(\mathbf{I})$, se figuren under;

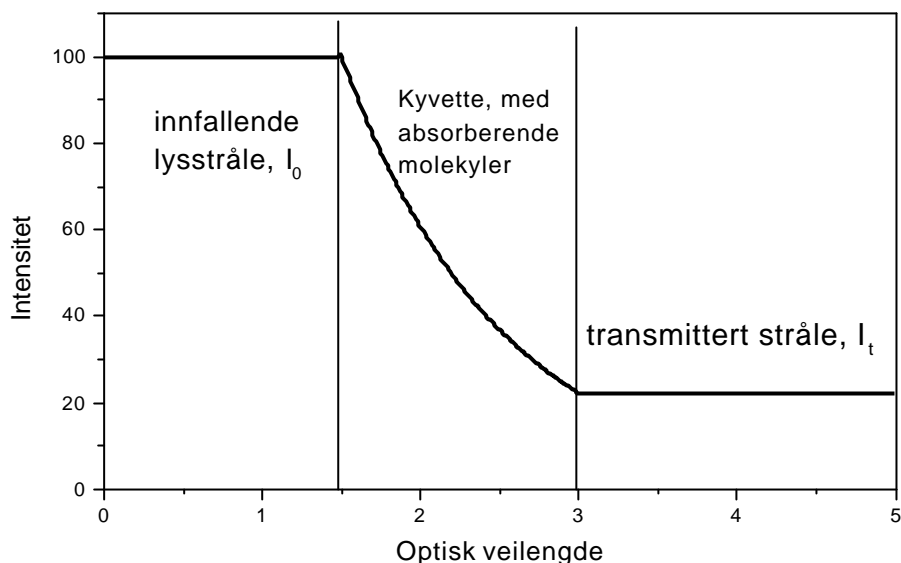
$$S_m(\mathbf{I}) = R(\mathbf{I}) \cdot S(\mathbf{I}) \quad \text{Det målte spekteret}$$



Stråling fra et svart legeme (Planck kurven) og modifikasjonen av dette spekteret pga sensorens frekvenskarakteristikk

Absorpsjon i en samling av molekyler- Absorpsjonsspektra

En lysstråle som passerer en samling av absorberende molekyler vil etter hvert svekkes i intensitet. Dette skyldes at molekylene absorberer fotoner fra strålen på veien gjennom kvyetten, som er en transparent beholder som inneholder de absorberende molekylene.



Reduksjon i intensitet av en lysstråle, før, gjennom og etter en samling absorberende molekyler

Svekingen i lysintensitet (dI) over en strekning (dx) i kyvetten er både proporsjonal med intensiteten på stedet (I), konsentrasjonen (c , antall pr.volumenhet) av absorberende molekyler i dette sjiktet, og tykkelsen av selve sjiktet (dx):

$$-dI = \epsilon \cdot I \cdot c \cdot dx, \quad \text{Beers lov på differensial form}$$

ϵ kalles ekstinksjonskoeffisienten til de absorberende molekylerne, og er et mål for sannsynlighet pr tidsenhet for stimulert absorpsjon. På integrert form ser denne likningen ut slik:

$$I_t = I(l) = I_0 \cdot \exp(-\epsilon \cdot c \cdot l), \quad \text{Beers lov på integrert form}$$

der I_0 og $I(l)$ er intensiteten på lyset når det går inn og ut av kyvetta, henholdsvis. Det totale forløpet er vist i figuren over. l er lysveien i kyvetta.

Det optiske tettheten, også kalt absorbanse, til molekylerne i løsning er definert slik :

$$A = \ln\left(\frac{I_0}{I_t}\right), \quad \text{som i følge Beers lov over da blir:} \quad A = \epsilon \cdot c \cdot l$$

(Den mest vanlige definisjonen er : $A = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right)$).

Absorbanse er både proporsjonal med lengden av lysveien i kyvetten (l) og konsentrasjonen av absorberende molekyler (c).

Intensiteten på lyset og signalet fra lysmåleren er proporsjonale størrelser, slik at når optiske tettheter skal beregnes, kan signaler fra lysmålere brukes. Dessuten, den spektrale følsomheten til lysmåleren vil også forsvinne, når divisjonen i absorbanse-uttrykket utføres. Minima i det transmitterte spekteret gir oss settet av energidifferenser i molekylet:

$$h\mathbf{u}_i = \frac{hc}{\mathbf{l}_i} = E_i - E_o$$

mens de optiske tetthetene gir overgangssannsynlighetene:

$$e(\mathbf{l}) = \frac{A(\mathbf{l})}{c \cdot l}$$

I kvantefysikken er de disse to egenskapene det dreier seg om, hvor de kvantiserte energinivåer befinner seg, og hvor sannsynlige overgangene mellom disse er. Begge deler bestemmes ved hjelp av absorpsjons-spektrofotometeret.

INSTRUMENTERING

Konstruksjon

Spektrofotometeret du vil bruke baserer seg et *diffraksjonsgitter*, som vil oppløse lyset fra en kilde i et spektrum. Virkemåten er antydnet i figuren under; parallelt lys sendes inn mot gitteret, og på den andre siden av gitteret, pga. lysets bølgenatur, vil bare lys med en bestemt bølgelengde komme ut i en bestemt retning θ .

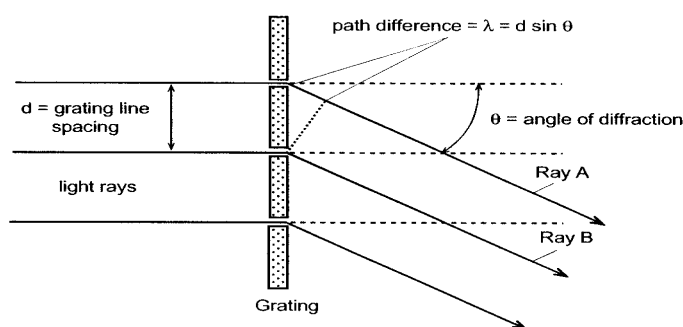


Fig.1 Figuren viser et diffraksjonsgitter, og hvordan bare lys med en bølgelengde tilfredsstiller interferensbetingelsen og kommer ut ved vinkelen θ .

Diffraksjonsgitteret, som er fastmontert, står i sentrum av en dreibar rektangulær plate. I enden av plata er det en *lysmåler*, og foran denne, en vertikal dreibar skive med valg av ulike spalteåpninger. Med denne kan bredden av *utgangsspalt*en varieres.

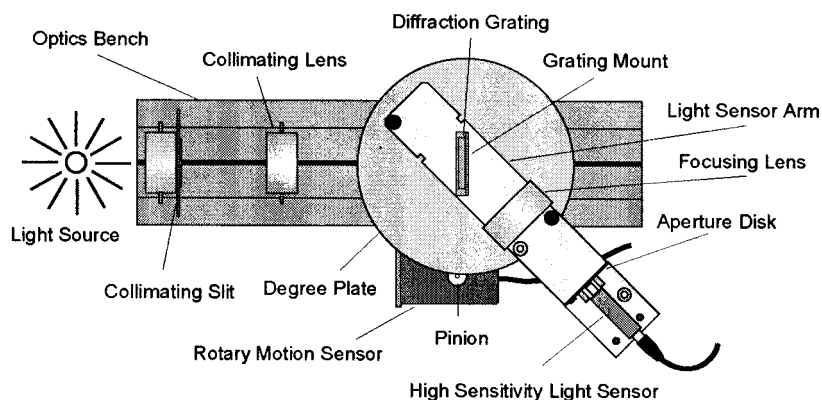


Fig.2 Komponentene i et spektrofotometer

Dette utstyret står på en optisk benk, som gir feste og reguleringsmulighet for to *samlelinser*, en foran og en etter gitteret. Tilslutt, det finnes også en *inngangspalte*, som også har justerbar bredde.

Diffraksjongitteret krever at *Fraunhoferbetingelsen* er oppfylt, det vil si at lyset inn på og ut fra gitteret er plane bølger, se Fig. 1 over, eller Fig. 3 under.

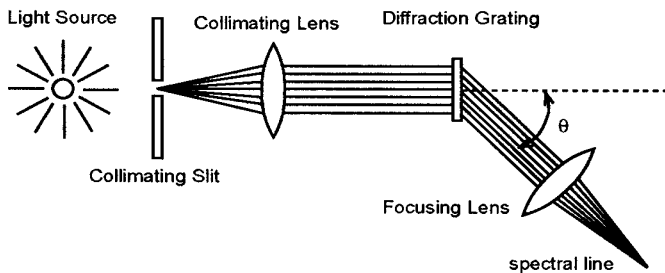


Fig.3 *Fraunhoferbetingelser, som vil si at en sørger for at både lyset inn og ut fra gitteret er parallelle stråler.*

I dette oppsettet vil inngangsspaltene avbildes på utgangsspaltene. Det er på denne måten en sørger for instrumentes spektral oppløsning, og det er spaltebredden som bestemmer denne, sammen med antall linjer i gitteret. Hvor stor den spektrale oppløsningen er kan bestemmes ved bruk av rent monokromatisk lys, f.eks. laserlys. Da er bare *en* bølgelengde tilstede, og en skulle vente en uendelig stor spektral oppløsning, og den målte bredden skyldes egenskaper ved spektrofotometeret. En få bedre spektral oppløsning ved bruk av smalere spalter.

Innstilling av instrumentet

Fokallengden til linsene er 10 cm, slik at de må stilles omtrent 10 cm etter/foran inngangs/utgangsspaltene i instrumentet. *Plasser* lyskilden nært inngangsspaltene, og *posisjonen til linsa* slik at lyset ut blir *parallelle*. Dette ser du ved at strålen etter linsa verken divergerer eller konvergerer inn mot gitteret (bruk papir). Etter gitteret settes den *andre samlelinse* opp ca. 10 cm foran utgangsspaltene, og *juster* denne til strålen fokuseres i spalteplanet. *Objektet* i avbildningen er inngangsspaltene, og *bildet* av inngangspalten skal falle i planet der utgangsspaltene befinner seg.

Beregning av diffraksjonsvinkel

For å måle *diffraksjonsvinkelen*, brukes en *Motion Rotatory Sensor*. Den har en sylinder med radius r som ruller uten å gli på dreieskiva, med radius R . Når dreieskiva roterer en vinkel \mathbf{a} , vil rotoren dreie en vinkel \mathbf{b} , bestemt av rullebetingelsen:

$$\Delta s = \mathbf{a} \cdot R = \mathbf{b} \cdot r, \quad \text{som medfører:} \quad \mathbf{a} = \frac{r}{R} \cdot \mathbf{b} = \frac{1}{60} \cdot \mathbf{b}$$

Rullebetingelsen sier at ved ren rulling tilbakelegges like stor veistykke på begge sylindere. Den målte vinkelen \mathbf{b} må reduseres med en faktor som er forholdet mellom de to radiene, og vinkeloppløsningen blir på denne måten øket med en faktor β . Denne faktoren kan bestemmes ved måling. Dette kan gjøres ved at gradskiva roteres manuelt en viss vinkel (f. eks 60°), og at en leser av samme vinkelmåling med *Motion Rotatory Sensor*. Forholdet mellom vinklene skal bli ca 60, og bruk denne faktoren i senere vinkelberegninger.

Som null vinkel kan brukes vinkelposisjonen til det nullte ordens spredt lyset. Gitteret har 600

linjer pr. mm, som gir en gitteravstand; $d = \frac{1\text{mm}}{600} = 1666\text{nm}.$

Videre strekker gittermønsteret seg over 2 cm, slik at det totale antallet linjer i gitteret er :

$$N = 600 \frac{\text{linjer}}{\text{mm}} \cdot 20\text{mm} = 12000\text{linjer}$$

Dette tallet er av betydning for oppløsningsevnen, som vi skal se senere.

Interferensbetingelsen sier at: $d \cdot \sin J = n \cdot \lambda$,

Når du holder rede på ordenstallet n i interferensuttrykket (nullte, $n=0$; første, $n=1$; og andre orden, $n=2$), kan du regner ut bølgelengden fra dette uttrykket, ved bruk av *Calculator*. Videre kan du trekke denne størrelsen ned på x-aksen for målt intensitet, når du framstille intensitet mot bølgelengde.

FRAMGANGSMÅTE

Oppgave1

Kalibrer vinkel. Koble in Rotary Motion Sensor, roter dreieskiva en bestemt vinkel, f.eks 90° , og divider resultatet med 90° . Den målte faktoren skal være nokså nær 60. Alle vinkler du finner må divideres med denne faktoren.

Når du måler et spektrum fra *H - lampa*, roterer du skiva langsomt over det aktuelle området med start i nullte ordens maksimum (der er $\vartheta = 0$). Det er *Balmer* linjene vi observerer, siden vi befinner oss i det synlige området. Bølgelengden kan finnes ved bruk av *Calculator* (se over), eller du kan avlese vinkelen og føre resultatene opp i en tabell:

Linje/farge	Nullte orden, Vinkel $\theta_0=0$	Første orden, Vinkel θ_1	Bølgelengde, $\lambda = d \cdot \sin J$

Se om dine bølgelengder stemmer overens med forventete verdier (se termdiagrammet for H atomer).

Oppgave2

Gjør det samme som over *Na - lampa*. Sammenlikn målte linjer med termdiagrammet til Na. Det kan hende at du ikke klarer å identifisere alle linjene du observerer, på grunn av at det kan være fremmedatomer (for eksempel jern) tilstede i Na-utladningsrøret.

Prøv å observere *Na-dubletten*, ved bruk av smale spalter og 2 ordens lys. Gjør først et overslag om dette er mulig:

I følge termdiagrammet for Na, er avstanden mellom Na-dublett linjene 6 \AA .

Oppløsningsevnen til gitteret er gitt av uttrykket:

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = n \cdot N, \text{ der } \Delta\lambda \text{ er den minste bølgelengdeforskjellen gitteret kan oppløse,}$$

N er antall linjer i gitteret og n er ordenstallet for interferensen. Innsatt gir dette:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda}{n \cdot N} \approx \frac{600\text{nm}}{2 \cdot 3000} = 1 \text{ \AA} \text{ (gult er } 600 \text{ nm, andre orden er brukt, og dessuten}$$

dekker innfallende lys på gitteret omtrent bare ca 0.5 cm av gitteret). Det ser altså ut til at gitteret skal kunne oppløse de to linjene i avstand; $\lambda_1 - \lambda_2 = 6 \text{ \AA}$.

Videre kan en bruke interferensbetingelsen til å regne ut vinklene hvor λ_1 og λ_2 (dublettlinjene, se termeskjemaet) vil komme. Det blir:

$$\sin(\theta_1) = \frac{I_1}{d} = \frac{588.99}{1666} = 0.3535 \text{ rad, eller: } \theta_1 = 20.70^\circ$$

Tilsvarende får en for det andre linjen (589,59 nm): $\theta_2 = 20.74^\circ$. Omregnet til *radianer* blir

$$\text{denne vinkelforskjellen; } \theta_1 - \theta_2 = 0.04^\circ = 0.04^\circ \cdot \frac{2\pi}{360} = 7.0 \cdot 10^{-4}$$

Tilslutt ser vi etter om denne vinkelforskjellen er større enn vinkelen som spaltebredden b du bruker (f.eks 0.2 mm) vil utgjøre, som vil bli; (*buen dividert på radien*):

$$\frac{b}{R} = \frac{0.2\text{mm}}{20\text{cm}} = 10^{-3}, \quad \text{der } R \text{ er avstanden fra gitteret til spalteplanet.}$$

Det ser ut til å være på grensen om det er mulig å løse opp Na-dubletten.

Oppgave 3

Mål spekteret fra en glødelampe med (I_t - *transmittert*) og uten (I_0 - *referanse*) Holmium ioner i kyvetten. Beregn absorbansen ved hjelp av *Calculator*. Ekstinksjonskoeffisienten til Holmium (først funnet utenfor Stockholm) ioner ved den laveste overgangen settes til:

$$\epsilon = 10^3 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}.$$

Konsentrasjonen finner du som:

$$c = \frac{A}{\epsilon \cdot l},$$

der A er målt absorbansen ved tilsvarende bølgelengde. Kyvettelengden er 1 cm.

Sett kyvetten like bak utgangsspalten, etter at du har flyttet lysmåleren slik at det blir plass til kyvetten. Som referansemåling brukes en kyvette med rent vann, som Holmium ionene er løst i.

Lim Figurene inn i et Word dokument, som du kan lagre på F/Lab2007/FY1004/Parxx. Dette dokumentet kan du sende til ditt eget hjemmeområde eller som e-post vedlegg.