

UNIVERSITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
INSTITUT ZA FIZIKU

Природно-математички факултет
Радна заједница заједничких послова
НОВИ САД

Пријем. д.		15. II. 1983	
Орг. јед.	Број	Прилог	Вредност
03	10/6		

DIPLOMSKI RAD

Tema:

Rezonantna fluorescencija pare natrijuma

student
Cvetićanin Gordana

Novi Sad, 1983.

под руководством:
Prof.dr. Ivana Janića

Za dane i mesece rada koji su učvrstili
moje opredeljenje ka eksperimentalnoj fi-
zici, za izbor ove teme, za mnogo stvari
koje sam naučila zahvaljujem

Prof.dr. Ivanu Janiću
Posebno zahvaljujem mr. Mariji Kakaš i
Milanu Vujoševiću, bez čije pomoći ne
bih mogla izvesti eksperimente.

Priroda je blaga vodilja, ali koliko
blaga toliko mudra i prava. "Intrandum
est in rerum naturam, et penitus quid
ea postulet, pervidendum." 1)

1) Treba proniknuti u prirodu stvari, pa videti tačno šta
ona traži. - Ciceron, "O najvećem dobru i najvećem zlu"

Sadržaj

Teorijski deo

T.1. Uvod	1
T.2. Hronološki pregled istraživanja rezonantne fluorescencije	4
T.3. Elektromagnetna teorija fluorescencije	6
T.4. Kvantna teorija fluorescencije	8
T.5. Einstein-ovi koeficijenti i verovatnoća zračenja kod rezonantne fluorescencije	13
T.6. Model valentnog elektrona	16
T.7. Apsolutni intenzitet spektralnih linija	18

Eksperimentalni deo

E.1. Na-cev	22
E.2. Emisioni spektar natrijuma	24
E.3. Fotometriranje D-dubleta Na-lampe	27
E.4. Zavisnost rezonantne apsorpcije pare natrijuma od temperature	
a) apsorpcija rezonantnog natrijumovog dubleta	29
b) apsorpcija jedne linije natrijumovog rezonantnog dubleta	33
E.5. Zavisnost intenziteta rezonantne fluorescencije pare natrijuma od temperature	37
a) pobudjivanje istovremeno sa obe linije i merenje intenziteta rezonantne fluorescencije obeju linija natrijumovog D-dubleta	37
b) merenje zavisnosti intenziteta rezonantne fluorescencije jedne linije natrijumovog D-dubleta od temperature	39
Zaključak	44
Literatura	45

Teorijski deo

T.1. Uvod

Uzimajući u obzir usvojenu kvantno-mehaničku predstavu o atomu, odnosno o nalaženju elektrona unutar atoma na diskretnim nivoima oko jezgra, moguće je objasniti sve efekte koji se javljaju u eksperimentu, ukoliko se na primer, elektronima unutar atoma dovodi odredjena količina energije koja utiče na to da elektron menja svoje kvantno stanje.

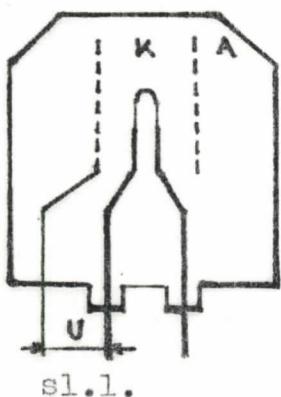
Jednom pobudjen atom u stanje niže energije može se vratiti na različite načine. Jedan od tih je i zračeњe koje se vrši pri prelasku atoma iz stanja sa većom energijom ustanje sa manjom energijom. Apsorpcija svetlosti je vezana za obrnuti prelaz.

Atom se normalno nalazi u stanju sa minimalnom energijom, te može apsorbovati svetlost samo onih talasnih dužina koje se poklapaju sa talasnim dužinama spektralnih linija koje nastaju pri prelasku atoma sa viših nivoa na osnovni nivo, odnosno linija glavne serije.

Položaj nivoa se može proveriti neposredno, eksperimentom. Jedan takav ogled je eksperiment sa elektronskim sudarima.

U metalni cilindar iz kog je ispumpan vazduh, stavlja se katoda koja se priključivanjem na neku potencijalnu razliku U , usijava i emituje elektrone koji se ubrzavaju izmedju anode i katode. Anoda je u obliku mrežastog cilindra. (sl.1.) U sudu se nalazi para nekog elementa koji se ispituje, a rastojanje izmedju anode i katode treba da je dovoljno malo da se elektroni ne sudaraju sa atomima pare u tom medjuprostoru. Zbog toga je energija elektrona koji dolaze do anode jednaka $e \cdot U$. Anoda je na istom potencijalu na kom i zidovi suda.

Elektroni koji prodju kroz rešetku anode, kreću se dalje konstantnom brzinom bez uticaja polja i u tom delu dolazi do sudara sa atomima pare. Ukoliko dodje do emisije svetlosti (u zavisnosti sa kojim naponom, odnosno energijama se radi), ona se može vizuelno pratiti, jer dok je energija elektrona $e \cdot U$ tolika da ne može da prevede atom iz osnovnog u energetski najbliže više stanje, sudari se vrše elastično, naravno bez emisije svetlosti. Ako se dostigne energiju dovoljnu za pobudjenje atoma, ona se



sl.1.

Ukoliko dodje do emisije svetlosti (u zavisnosti sa kojim naponom, odnosno energijama se radi), ona se može vizuelno pratiti, jer dok je energija elektrona $e \cdot U$ tolika da ne može da prevede atom iz osnovnog u energetski najbliže više stanje, sudari se vrše elastično, naravno bez emisije svetlosti. Ako se dostigne energiju dovoljnu za pobudjenje atoma, ona se

celokupna u sudaru predaje atomu (masa elektrona \ll masa atoma) i atom, vraćajući se posle sudara u osnovno stanje emituje istu, predatu mu količinu energije:

$$\Delta E = e \cdot U \quad (1.1)$$

i to zračenjem čija je frekvencija:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{e \cdot U}{h} \quad (1.2)$$

odnosno talasna dužina:

$$\lambda = \frac{c \cdot h}{e \cdot U} \quad (1.3)$$

Zamenjujući konstante:

$$c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}, h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Js}, e = 1,601 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

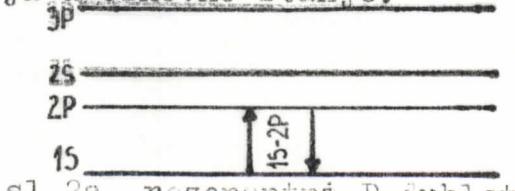
dobija se poznati izraz zavisnosti talasne dužine emitovane linije od ubrzavajućeg potencijala:

$$\lambda = \frac{1239,6}{U} \text{ nm} \quad (1.4)$$

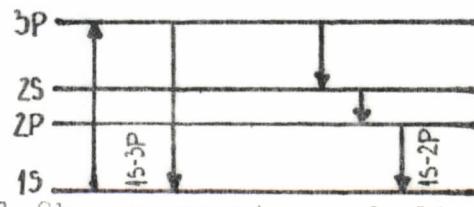
Očigledno je da se pri postepenom povećavanju energije elektrona zračenje neće pojaviti sve dok se ne postigne neka određena, karakteristična vrednost za energiju (odnosno posredno za napon U). Vrednost U koja odgovara ovoj energiji naziva se kritična vrednost. Kada je ubrzavajući potencijal jednak kritičnom, javlja se emisija jedne talasne dužine i to one koja za dato U zadovoljava relaciju (1.4). Ta linija i njoj odgovarajući potencijal nazivaju se rezonantna linija i rezonantni potencijal. Povećavanjem energije javljaju se, za više kritične vrednosti napona, i sve druge linije spektra.

Eksperiment sa alkalnim metalom, kakav je natrijum, kao rezultat daje poznatu žutu liniju (D-dublet) koja nastaje u rezonantnom prelazu sa nivoa 2P na nivo 1S (sl. 2a.). Rezonantni potencijal je 2,1 eV što se može proveriti ogledom po gore navedenom principu, jer elektroni sa manje od 2,1 eV u sudarima sa atomima ne pobuđuju ih na emisiju. Tačno na toj energiji pojavljuje se samo žuti dublet natrijuma i logično, daljim povećanjem energije elektrona i ostale linije.

U oba slučaja (proizvoljne pare i natrijuma) očigledna je eksperimentalna potvrda postojanja diskretnih nivoa kod atoma i načina na koji se pobudjeni atomi vraćaju u osnovno stanje.



sl.2a. rezonantni D-dublet

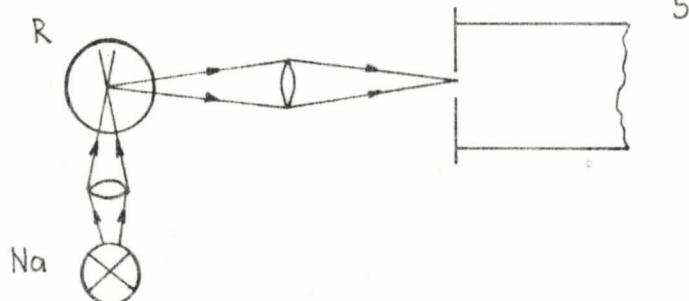


sl.2b. rezonantno pobudjenje sa linijom iz UV dela spektra

Druga grupa eksperimenta koji daju potvrdu šemi nivoa su ogledi sa fluorescencijom, odnosno rezonantnom fluorescencijom.

Kada se natrijumove pare osvetle svetlošću čija se frekvencija poklapa sa frekvencijom D-linija natrijuma, one same počinju da emituju i to svetlost koja se sastoji od istog žutog dubleta.

Šema ogleda fluorescencije natrijumove pare data je na sl.3., gde je R-sud sa Na-parom, Na-izvor natrijumove svetlosti, a S-spektrograf. Posmatranje se vrši u pravcu SR.



sl.3.

Potvrđujući diskretnu strukturu atomskih spektara, ovu pojavu objašnjavamo time što atom natrijuma, apsorbujući svetlost prelazi iz osnovnog u prvo pobudjeno stanje i prelazeći u osnovno stanje emisije liniju iste talasne dužine koju je i apsorbovao (sl.2a.). Ako se sud R osvetli drugom linijom glavne serije natrijuma koja se nalazi u UV-delu spektra, takodje će se zapaziti emisija svetlosti, samo što se u tom slučaju emisije ne samo linija koja se apsorbuje već i žuti dublet kao i u prethodnom slučaju. Žuti dublet se u ovom slučaju dobija stepenastim prelazom sa stanja $3P$ (do kog je atom pobudjen), preko stanja $2P$, na stanje $1S$. (sl.2b.)

T2. Hronološki pregled istraživanja rezonantne fluorescencije

Sama pojava fluorescencije je u fizici zapažena dosta davno (natrijum je proučavan već u poslednjoj deceniji devetnaestog veka), U to vreme posebno su bili interesantni ogledi u kojima se natrijumova para pobudjivala sunčevom svetlošću ili plamenom u kom je bilo NaCl. Bilo je sasvim dobro poznato da će para natrijuma apsorbovati žutu Na-svetlost i čak je klasična teorija predviđala da će atomi Na-pare pobudjeni ovom svetlošću, emitovati svetlost iste talasne dužine. Više istraživača je bezuspešno pokušavalo da zapazi ovaj efekat i to je na kraju uspeo 1905. američkom fizičaru Wood-u, koji je izveo eksperiment koji se u principu ne razlikuje od nekih ogleda izvedenih u toku ovog rada. On je uzeo stakleni zatopljeni sud u koji je uveo nešto pare natrijuma koju je pobudjivao na fluorescentno zračenje plamenom dobijenim sagorevanjem NaCl. Efekat je pratio vizuelno. Zapazio je žutu svetlost emitovanu u pravcu normalnom na pravac pobudjivačke svetlosti. Intenzitet ove fluorescencije bio je sasvim zadovoljavajući u početku, ali kako je Wood povećavao temperaturu u suđu sa natrijumovom parom, a time i pritisak, intenzitet fluorescencije se smanjivao.

Spektroskopsko ispitivanje ovog zračenja pokazalo je da se ono sastoji samo od dve natrijumove D-linije. Ovu fluorescenciju Wood je nazvao rezonantna radijacija. Svojim eksperimentom Wood je utvrdio i uzrok ranijih neuspeha, s obzirom da efekat fluorescencije nestaje pri višim pritiscima Na-pare. U ovom radu, visina pritiska Na-pare koja je ispitivana iznosi $9,465 \cdot 10^8$ do 10^9 Pa.

Posmatrano sa današnjih stanovišta, jednostavno je objasniti Wood-ov eksperiment: Atomi u osnovnom stanju apsorbovali su fotone pobudjivačke svetlosti i time bili pobudjeni do nivoa $3^2P_{1/2}$ i $3^2P_{3/2}$ sa nivoa $3^2S_{1/2}$. (termska šema natrijuma, str.26) Verovatno da druge linije glavne serije nisu prošle staklene zidove suda. Sa pobudjenih stanja atomi su emisijom prešli u osnovno stanje.

Rezonantna fluorescencija biće zapažena uvek ukoliko atom sa osnovnog stanja predje u više energetsko stanje apsorpcijom samo jednog kvanta svetlosti i u osnovno stanje predje emisijom samo jednog kvanta svetlosti.

Fluorescencija će biti zapažena uvek ako atom predje sa nekog nižeg na neko više energetsko stanje apsorpcijom kvanta $\hbar\nu$ i vrati se u proizvoljno energetski niže stanje emisijom svetlosti neke različite frekvencije u odnosu na pobudjivačku svetlost.

Istraživanja u ovoj oblasti nastavio je Dunoyer

koji je 1914. pokazao da se efekat rezonantne fluorescencije može zapaziti i ako se umesto Na-pare upotrebi snop brzih atoma natrijuma. Podesio je da posmatranje vrši pod pravim uglom u odnosu na pobudjivačku svetlost i takođe pod pravim uglom na pravac kretanja atoma u snopu natrijuma. Pokazao je da fluorescentno zračenje potiče iz tačke u kojoj pobudjivački zrak preseca snop brzih Na-atoma i da uopšte nema ili postoji vrlo malo širenje snopa rezonantnog zračenja u pravcu kretanja atoma natrijuma. Na osnovu toga je zaključio da rezonantna fluorescencija svoj uzrok nastanka ima isključivo u Na-atomima i da vreme izmedju apsorpcije i emisije mora biti veoma kratko.

U prve dve decenije dvadesetog veka istraživanja na ovom području su nastavljena velikim intenzitetom. Borges je proučavao litijum, Wood živu, Terenin cink i kadmijum. U eksperimentima sa kadmijumom (koji ima dve rezonantne linije, prvu od 228,8 nm $5^1S_0 - 5^1P_1$, i drugu od 326,1 nm koja se dobija prelazom $5^1S_0 - 5^3P_1$) on je uspevao da dobije obe linije kada je pobudjivačka svetlost poticala od kadmijevog luka. Intenziteti obeju linija bili su sasvim zadovoljavajući pri pritisku pare kadmijuma od $1,33 \cdot 10^2$ Pa na 150°C . Dalje je, koristeći filtere koji su isključivali jednu od linija, pokazao da se samo linija koju filter propušta pojavljuje u emisiji.

Mereći intenzitet linije od 326,1 nm u rezonantnoj fluorescenciji u zavisnosti od pritiska Cd-pare u sudu, otkrio je da intenzitet prvo raste kako raste i pritisak, zatim dostiže maksimum i počinje da opada uz dalji porast vrednosti pritiska. Maksimum intenziteta se javlja na pritisku od $5,32 \cdot 10^2$ Pa. Terenin je zaključio da dolazi do apsorpcije ove linije (326,1 nm) od strane Cd-atoma izmedju centra pobudjivačkog zraka i prozora staklenog suda kroz koji je zračenje posmatrano,

Slični eksperimenti vršeni su sa cinkom (Ponomarev i Terenin 1926.).

Tabela I daje kratak prikaz rezonantnih linija nekih elemenata [4].

Tabela I

element	rezonantna linija (nm)	nerezonantni prelazi (nm)	temperatura pare elementa
Na	$588,99(3^2S_{1/2} - 3^2P_{3/2})$ $589,59(3^2S_{1/2} - 3^2P_{1/2})$	-----	$80-150^\circ\text{C}$
Na	$330,29(3^2S_{1/2} - 4^2P_{3/2})$ $330,23(3^2S_{1/2} - 4^2P_{1/2})$	$589,0(3^2S_{1/2} - 3^2P_{3/2})$ $589,6(3^2S_{1/2} - 3^2P_{1/2})$	$80-150^\circ\text{C}$
Li	$670,8(2^2S_{1/2} - 2^2P_{3/2})$ $(2^2S_{1/2} - 2^2P_{1/2})$	-----	$\rightarrow 500^\circ\text{C}$
Hg	$253,7(6^1S_0 - 6^3P_1)$ $184,9(6^1S_0 - 6^1P_1)$	-----	sobna temp.
Cd	$326,1(5^1S_0 - 5^3P_1)$ $228,8(5^1S_0 - 5^1P_1)$	-----	$150-250^\circ\text{C}$ $150-200^\circ\text{C}$
Zn	$307,6(4^1S_0 - 4^3P_1)$ $213,9(4^1S_0 - 4^1P_1)$	-----	$250-400^\circ\text{C}$ $250-350^\circ\text{C}$

T3. Elektromagnetna teorija fluorescencije

Rezonantna fluorescencija je predviđena klasičnom teorijom zračenja svetlosti koja je u tom kontekstu objašnjena kao talas koji osciluje istom frekvencijom kakva je i frekvencija dipola sredine kroz koju se svetlost prostire.

Prva je pretpostavka da kretanje elektrona u atomu uslovljava emisiju svetlosti. Kada je atom neutralan, broj elektrona jednak je broju pozitivnih elementarnih nailektrisanja, a usled kretanja može se dogoditi da centri pozitivnog i negativnog nailektrisanja menjaju položaj te se atom predstavlja kao oscilujući dipol. Budući da se zna da je pozitivno nailektrisanje vezano za veliku masu, uvodi se pretpostavka o njegovom mirovanju, te se pri kretanju samo negativnog nailektrisanja sistem posmatra kao linearni oscilator, odnosno sa električnog stanovišta kao električni dipol.

Sledeći Maxwell-ove jednačine i zakone elektrodinamike, posmatrajmo opadanje energije oscilatora tokom vremena. Energija oscilatora usled emisije svetlosti opada polagano, te se oscilovanje elektrona koji stvaraju ovo zračenje posmatra kao harmonijsko. Srednja energija koja se gubi na elektromagnetsko zračenje u jedinici vremena je:

$$\bar{W} = \frac{\omega^4 e^2 r_0^2}{3 c^3 \gamma} \quad (2.1)$$

a gubitak energije samog oscilatora u jedinici vremena:

$$-\frac{dW}{dt} = \frac{\omega^4 e^2 r_0^2}{3 c^3 \gamma} \quad (2.2)$$

Ako znamo da ukupna energija harmonijskog oscilatora iznosi:

$$W = \frac{m r_0^2 \omega^2}{2} \quad (2.3)$$

deljenjem izraza (2.2) sa izrazom (2.3) dobija se:

$$\frac{dW}{W} = -\frac{2\omega^2 e^2}{3mc^3 \gamma} dt \quad (2.4)$$

ili:

$$\frac{dW}{W} = -\kappa dt \quad (2.5)$$

ako je:

$$\kappa = \frac{2\omega^2 e^2}{3mc^3 \gamma}$$

Integraljenjem, izraz (2.5) postaje:

$$W = W_0 e^{-kt} \quad (2.6)$$

Lako se zaključuje da konstanta k ima dimenziju s^{-1} i predstavlja neki interval vremena τ .

$$\tau = 1/k$$

Vreme τ naziva se vreme relaksacije i po absolutnoj vrednosti je relativno malo (reda 10^{-6} - 10^{-8} s za alkalne metale), ali u poredjenju sa periodom vibracija (vremenom jedne oscilacije) predstavlja velik broj.

Za vreme relaksacije pri emisiji D-linija natrijuma račun je davao $1,55 \cdot 10^{-8}$ s, a eksperiment $1,0 \cdot 10^{-8}$ s. (Za živu, na primer, τ eksperimentalno je bilo $1,1 \cdot 10^{-8}$ s, a teorijski dobijena vrednost $0,3 \cdot 10^{-8}$ s).

Usled neslaganja eksperimentalno i računski dobijenih vrednosti za vreme relaksacije zaključeno je da postoje i drugi razlozi za gubitak energije pri zračenju, pa tako izraz (2.4) postaje:

$$\frac{dW}{W} = \left(-\frac{2\omega^2 e^2}{3mc^3} - j \right) dt \quad (2.7)$$

odnosno, zamenjujući konstantu k :

$$\frac{dW}{W} = -(k + j) W dt \quad (2.8)$$

što se može pisati kao:

$$\frac{dW}{dt} = -\left(\frac{1}{\tau} + j\right) W dt \quad (2.9)$$

gde je :

$$\frac{1}{\tau} + j = \frac{1}{\tau'}$$

Ako se izraz (2.9) integrali, dobija se:

$$W = W_0 e^{-t/\tau'} \quad (2.10)$$

Medjusobni odnos τ i τ' :

$$R = \tau / \tau'$$

naziva se Perrin-ovom relacijom ili kvantnim prinosom zračenja.

Za potpuno objašnjenje mehanizma rezonantne fluorescencije kao i za pojavu fluorescencije sa promenom talasne dužine neophodno je primeniti pretpostavke i zaključke kvantne teorije svetlosti.

T4. Kvantna teorija fluorescencije

Kvantno-mehanički opis efekta fluorescencije zasniva se na objašnjenju pojedinačnih sudara foton-atom podrazumevajući da se ovakav proces dogadja slučajno i da se može predvideti samo sa nekom verovatnoćom. Posmatramo radijativni prelaz izmedju dva energetska stanja atoma E_1 i E_2 , takav da je energija fotona:

$$h\nu_{12} = E_2 - E_1 \quad (3.1)$$

Dalje, polazeći od teorije za određivanje efikasnog preseka sudara, možemo odrediti verovatnoću sudara fotona i atoma u intervalu vremena t :

$$\frac{\Delta n}{n_0} = W \cdot \Delta t \quad (3.2)$$

gde su: W - verovatnoća sudara u jedinici vremena

$$W = \bar{G}\eta$$

\bar{G} - efikasni presek

η - broj čestica koje u jednoj sekundi prođu kroz jediničnu površinu (koja je normalna na smer kretanja snopa)

n_0 - broj čestica mete koje je snop ozračio

Δn - broj pogodjenih čestica mete

Kod rezonantne fluorescencije izraz (3.2) označava verovatnoću sudara po atomu mete, a \bar{W} označavaće verovatnoću sudara u jedinici vremena po atomu mete:

$$\bar{W} = \bar{G}\eta \quad (3.3)$$

\bar{W} predstavlja ustvari verovatnoću uzbudjivanja atoma mete, odnosno verovatnoću prelaska atoma iz jednog stanja u drugo. Shodno relaciji (3.1) verovatnoća prelaza je:

$$\bar{W}_{12} = \bar{G}\eta \quad (3.4)$$

Apsorpcija fotona $h\nu_{12}$ dešava se samo kada je atom u stanju E_1 . Ako je na tom nivou populacija n_1 (pobuđeni atomi u osnovnom stanju) taj broj se ne razlikuje mnogo od n_0 , gde je n_0 ukupan broj atoma mete koji se nalaze pod dejstvom svetlosti. Pri svakom pojedinačnom slučaju apsorpcije fotona, broj n_1 se smanjuje za jedan, odnosno za neki interval vremena dt dolazi do promene populacije:

$$\frac{dn_1}{n_1} = -\bar{G}\eta dt = -\bar{W}_{12} dt \quad (3.5)$$

odnosno:

$$\bar{W}_{12} = -\frac{1}{n_1} \frac{dn_1}{dt} = -\bar{G}\eta \quad (3.6)$$

Dalje, ako se zna da je:

$$\eta = \frac{\mu c}{h\nu} = \frac{\mu\lambda}{h} \quad (3.7)$$

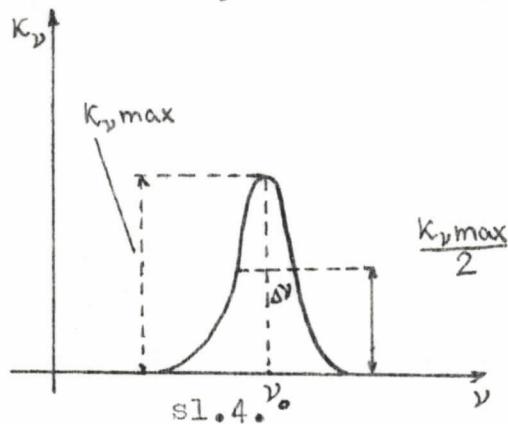
gde je μ gustina energije snopa i da je koeficijent apsorpcije K , kojeg tumačimo kao verovatnoću apsorpcije na jedinici puta:

$$K = \Sigma n \quad (3.8)$$

tada izraz (3.6) postaje:

$$\bar{W}_1 = \frac{K}{n_1} \eta = \frac{\mu}{n_1} \frac{\lambda}{h} \mu \quad (3.9)$$

Izraz (3.9) povezuje verovatnoću prelaza i koeficijent apsorpcije. Kako se proces apsorpcije dešava sa fotonima koji nisu strogo određene frekvencije već se nalaze u nekom uskom intervalu od ν do $\nu + d\nu$, tako i zavisnost koeficijenta apsorpcije od frekvencije ima oblik kao na sl.4.



Intenzitet snopa izdvojenog monohromatorom zavisi od intervala frekvencija $d\nu$ i za male intervale pojava se može opisati izrazom za diferencijalnu gustinu energije μ_ν , tako da je ukupna gustina energije snopa:

$$\mu = \int \mu_\nu d\nu \quad (3.10)$$

Ovako posmatrano, apsorpcija se odvija ne više u okviru spektralne linije nego uske spektralne trake, te je promena broja atoma n_1 u jedinici vremena za interval trake $d\nu$ sledeći:

$$\frac{dn_1(\nu)}{dt} = -\frac{\lambda}{h} \mu(\nu) \mu_\nu d\nu \quad (3.11)$$

a ukupna promena za sve frekvencije:

$$\frac{dn_1(\nu)}{dt} = -\frac{\lambda}{h} \int \mu(\nu) \mu_\nu d\nu \quad (3.12)$$

dok je verovatnoća prelaza atoma sa E_1 na E_2 :

$$\bar{W}_{12} = -\frac{1}{n_1} \frac{dn_1}{dt} = \frac{\lambda}{h} \frac{1}{n_1} \int k(v) \mu_v dv \quad (3.13)$$

Ako je μ_v konstantno za ceo interval frekvencija gde je apsorpcioni koeficijent različit od nule, izraz (3.13) postaje:

$$\bar{W}_{12} = \frac{\lambda}{h} \frac{\mu_v}{n_1} \int k(v) dv \quad (3.14)$$

odnosno:

$$\bar{W}_{12} = B_{12} \mu_v \quad (3.15)$$

gde je B_{12} :

$$B_{12} = \frac{\lambda}{h} \frac{1}{n_1} \int k(v) dv \quad (3.16)$$

Koeficijent B_{12} izračunava se iz eksperimentalnih podataka, a kako je k :

$$k(v) = \sigma(v) \cdot n,$$

izraz (3.16) postaje:

$$B_{12} = \frac{\lambda}{h} \int \sigma(v) dv \quad (3.17)$$

i očigledno ne zavisi od broja atoma ili fotona i eksperimentalnih uslova, već samo od prirode atome mete i talasne dužine fotona.

Jednom pobudjen atom ne ostaje beskonačno u stanju eksitacije, već se sponatanom emisijom vraća u osnovno stanje. Pojedinačno za svaki atom ne može se odrediti vreme trajanja pobudjenja, već se to vreme određuje statistički i tako se za mnogo slučajeva nalazi vreme trajanja pobudjenog stanja. Vraćajući se na relaciju (3.1), koja sada označava spontanu emisiju, možemo smanjeni broj populacije n_2 označiti kao dn_2 , što će biti proporcionalno populaciji n_2 i vremenu posmatranja deeksitacije:

$$dn_2 = -A_{21} n_2 dt \quad (3.18)$$

Iz ovog izraza jasno je da je verovatnoća spontane emisije u jedinici vremena:

$$A_{21} = -\frac{1}{n_2} \frac{dn_2}{dt} \quad (3.19)$$

što integriranjem za interval vremena od 0 do t daje:

$$n_2 = n_{20} e^{-A_{21} t} \quad (3.20)$$

gde je n_{20} populacija u trenutku vremena $t=0$, a pretpostavljajući da je pobudjivanje atoma prestalo u $t=0$.

Srednje trajanje vremena života atoma za koje

je on u pobudjenom stanju E_2 je:

$$\tau = \frac{1}{n_{20}} \sum t_i \quad (3.21)$$

uz pretpostavku da je t_i vreme trajanja pobudjenosti pojedinog atoma.

Izrazi (3.18) i (3.20) daju:

$$dn_2 = -n_2 A_{21} dt = -A_{21} n_{20} e^{-A_{21} t} dt \quad (3.22)$$

što je broj atoma koji su prešli iz stanja E_2 u stanje E_1 u intervalu vremena t i $t + dt$.

Srednje vreme života pobudjenog stanja je tada (prema (3.18) i (3.20)):

$$\begin{aligned} \bar{\tau} &= \frac{1}{n_{20}} \int t |dn_2| = \int t e^{-A_{21} t} A_{21} dt \\ \bar{\tau} &= \frac{1}{A_{21}} \end{aligned} \quad (3.23)$$

Ovo vreme je jednako vremenskom intervalu za koji se populacija smanji e puta i ekvivalentno je vremenu relaksacije dobijenog iz pretpostavke klasične teorije:

$$W = W_0 e^{-t/\tau}$$

Na osnovu do sada razmatranog može se pokazati veza između pobudjenog stanja atoma i frekvencije emitovanog zračenja. Posmatrajući atom kao linearni oscilator, opadanje energije emisijom elektromagnetskog zračenja izrazili smo relacijom (2.5). Ako sada potražimo srednje vreme potrebno da iz jednog pobudjenog atoma bude emitovan jedan foton, izraz (2.5) postaje:

$$\frac{h\nu}{W} = -\kappa t \quad (3.24)$$

odnosno:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{W}{h\nu} \kappa \quad (3.25)$$

$$\text{gde je : } W = mr_0^2\omega^2/2 \quad \text{i} \quad \kappa = \frac{2\omega^2 e^2}{3mc^3\zeta}$$

Što zamenom u (3.25) daje izraz:

$$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{r_0 \omega}{c} \right)^2 \frac{we^2}{3\zeta \hbar c} \quad (3.26)$$

Ili, izraženo pomoću konstante fine strukture $\alpha = e^2/3\hbar c$:

$$\frac{1}{\tau} = \alpha \frac{\omega}{3} \left(\frac{r_0 \omega}{c} \right)^2 \quad (3.27)$$

τ je srednje vreme za koje se očekuje da će se atom deeks-
citovati emisijom fotona, dok je proizvod $\tau\omega$:

$$\tau\omega = \frac{3\hbar c}{e^2} \left(\frac{c}{r_0 \omega} \right)^2 \quad (3.28)$$

proporcionalan broju oscilacija sistema pre nego što nastane
emisija i što je veći, sistem je stabilniji.

T.5. Einstein-ovi koeficijenti i verovatnoća zračenja kod rezonantne fluorescencije

Sva dosadašnja razmatranja vodjena su tako da se efekti apsorpcije i spontane emisije objašnjavaju posebno kao efekti za sebe. Međutim, ovi procesi se u eksperimentu događaju istovremeno, te prilikom opisivanja interakcija fotona sa atomima, kad se izračunava populacija nivoa E_2 i E_1 , treba ih razmatrati zajedno.

Ako se posmatra izotropno zračenje u opsegu frekvencija ν i $\nu + d\nu$, intenziteta I_ν , uz pretpostavku da postoje atomi sposobni da apsorpcijom predju iz osnovnog u pobudjeno stanje, uvođe se u okviru Einstein-ove teorije zračenja sledeći koeficijenti verovatnoće:

$B_{12} I_\nu$ -verovatnoća po sekundi da će atom u osnovnom stanju, izložen dejstvu izotropsnog zračenja između ν i $\nu + d\nu$, intenziteta I_ν , apsorbovati kvant $h\nu$ i preći u pobudjeno stanje.

A_{21} -verovatnoća u sekundi da će atom u pobudjenom stanju spontano emitovati u proizvoljnom pravcu kvant $h\nu$ i preći u osnovno stanje.

$B_{21} I_\nu$ -verovatnoća po sekundi da će atom, pretrpevši prelaz od pobudjenog ka osnovnom stanju, biti u stanju da kvant svetlosti emituje u istom pravcu kao i upadno zračenje.

Vratimo se sada na razmatranje o promenama u populaciji na različitim nivoima kada se procesi emisije i apsorpcije dešavaju istovremeno. Svi efekti koji smanjuju jednu populaciju povedavaju drugu i obratno. To jest:

$$dn_2 = - dn_1 \quad (4.1)$$

Ukupni efekt promene populacije je:

$$\frac{dn_2}{dt} = - \frac{dn_1}{dt} = W_{12} n_1 - A_{21} n_2 - B_{21} n_2 \quad (4.2)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = (B_{12} n_1 - B_{21} n_2) \mu_\nu - A_{21} n_2 \quad (4.3)$$

Dinamička ravnoteža između promena koje izaziva zračenje, među atomima se uspostavlja vrlo brzo, te n_1 i n_2 ostaju stacionarni i pored toga što se pojedina stanja atoma stalno menjaju:

$$\frac{dn_2}{dt} = \frac{dn_1}{dt} = 0 \quad (4.4)$$

Ako povežemo relacije (4.3) i (4.4) dobija se:

$$\left(B_{12} \frac{n_1}{n_2} - B_{21} \right) \mu_\nu = A_{21} \quad (4.5)$$

odnosno relacija koja omogućava izračunavanje n_2 ako se zna intenzitet upadnog zračenja. Obično je $n_1 \gg n_2$, te koeficijent usled spontane emisije zanemaruјemo.

Koristeći pretpostavku o termodinamičkoj ravnoteži, odnosno posmatrajući atome u zatvorenoj posudi na apsolutnoj temperaturi T i koristeći izraze za zakone zračenja, Einstein je dobio sledeće relacije:

$$\frac{A_{21}}{B_{12}} = \frac{2h\nu^3}{c^2} \cdot \frac{G_1}{G_2} \quad (4.6)$$

$$\frac{B_{21}}{B_{12}} = \frac{G_1}{G_2} \quad (4.7)$$

G_1 i G_2 su statističke težine osnovnog i pobudjenog stanja (respektivno), tj. predstavljaju broj raznih kvantnih stanja koji imaju istu energiju E_1 odnosno E_2 .

A_{21} shodno relaciji (3.23) predstavlja:

$$A_{21} = \frac{1}{\tau} \quad (4.8)$$

gde je τ srednje vreme trajanja pobudjenog stanja.

Pokazana je takođe (Füchtbauer 1920, Ladenburg 1921) povezanost izmedju integrala apsorpcionog koeficijenta linije (površina ispod krive na sl.4.) i Einstein-ovog koeficijenta A_{21} . Da bi to pojasnili posmatrajmo paralelan snop zraka svetlosti frekvencije izmedju ν i $\nu + d\nu$, intenziteta I_ν , kako putuje u pozitivnom smeru x -ose kroz sloj atoma u granicama od x do $x+dx$. Pretpostavka je da postoji N atoma u osnovnom stanju od kojih je δN u mogućnosti da apsorbuje svetlost u datom opsegu frekvencija i da postoji N' pobudjenih atoma od kojih je $\delta N'$ u mogućnosti da emituje u istom intervalu frekvencija, zanemarujući efekat spontane reemisije jer se zbiva u svim pravcima. Slabljenje intenziteta upadnog zraka imaće sledeći oblik:

$$-d[I_\nu \delta\nu] = \delta N_\nu dx h\nu B_{12} \frac{I_\nu}{4\pi} - \delta N'_\nu dx h\nu B_{21} \frac{I_\nu}{4\pi} \quad (4.9)$$

gde je $I_\nu/4\pi$ ekvivalent izotropne radijacije za koju je B_{12} i B_{21} definisano.

Izraz (4.9) može se pisati i ovako:

$$-\frac{1}{I_\nu} \frac{dI_\nu}{dx} \delta\nu = \frac{h\nu}{4\pi} (B_{12} \delta N_\nu - B_{21} \delta N'_\nu) \quad (4.10)$$

Leva strana izraza (4.10) je identitet sa $\kappa_\nu d\nu$ pa je:

$$\kappa_\nu \delta\nu = \frac{h\nu}{4\pi} (B_{12} \delta N_\nu - B_{21} \delta N'_\nu) \quad (4.11)$$

Izraz (4.11) moguće je integraliti duž cele apsorpcione linije (zanemarujući manje greške u frekvenciji) i tada on postaje:

$$\int K_\nu d\nu = \frac{h\gamma_0}{4\pi} (B_{12}N - B_{21}N') \quad (4.12)$$

gde je ν_0 frekvencija za maksimum linije.

Ako sada u izraz (4.12) uvrstimo izraze (4.6), (4.7) i (4.8) dobija se:

$$\int \chi_\nu d\nu = \frac{\lambda_0^2}{8\pi} \frac{G_4}{G_1} \frac{N}{T} \left(1 - \frac{G_4}{G_2} \frac{N'}{N} \right) \quad (4.13)$$

U slučaju gase koji se električno pobudjuje pri velikoj gustoći struje, broj pobudjenih atoma može postati značajan deo od broja atoma u osnovnom stanju, te odnos $G_1/G_2 \cdot N'/N$ ne može biti zanemaren. Naprotiv, ako je uzrok apsorpciji odnosno pobudjenju atoma, neka svetlost odnos N'/N je zanemarljiv (reda 10^{-4} i manje) i jednačina (4.13) postaje:

$$\int K_y d\nu = \frac{\lambda_0^2}{8\pi} \frac{G_2}{G_1} \frac{N}{t} \quad (4.14)$$

Što iskazano rečima znači:

Ma kakav daje proces uzrok odredjenom obliku apsorpcione linje, integral apsorpcionog koeficijenta ostaje konstanta, ako je N konstanta.

T.6. Model valentnog elektrona

S obzirom da alkalni metali (Li, Na, K, Rb, Cz) imaju spekture koji podsećaju na spektre atoma vodonikovog tipa, problem njihove prezentacije u kvantnoj mehanici svodimo na jednoelektronske sisteme. Razlog i opravdanje za ovakvu predstavu nalazi se u samoj elektronskoj konfiguraciji alkalnih metala.

Natrijum u osnovnom stanju ima konfiguraciju $1s^2 2s^2 2p^6 3s$, odnosno ukupno 11 elektrona od kojih su dva u prvoj ($1s^2$), osam u drugoj ($2s^2 2p^6$) i jedan u trećoj ljudsci ($3s$). Elektroni u prvoj ljudsci ne poseduju orbitalni moment impulsa ($L=0$), imaju antiparalelno spregnute spinove, te im je ukupni moment impulsa jednak nuli ($S=0, J=0$). Elektroni iz druge ljudske se nalaze na s- i p-podljudsci od kojih s-podludska ima $J=0$ iz istih razloga kao i prva ljudska, a p-podludska ima četiri p-elektrona i na njoj se posebno sparaju po dva spinska i po dva orbitalna momenta impulsa, te je ukupni moment impulsa jednak nuli ($J=0$). Tako je poslednji elektron (s-elektron) iz treće ljudske odgovoran za ukupan magnetni i mehanički moment atoma ($L=L, S=S, J=j$). Ovaj se elektron lako otkida i često se naziva optički ili valentni elektron. Time je atom natrijuma sveden na atom vodonikovog tipa, s tim što novo jezgro ovakovog atoma predstavlja samo jezgro atoma plus unutrašnji elektroni. Ovako posmatrano jezgro se razlikuje od pravog jezgra jer ima zapreminu koja je oko 10^4 puta veća od zapremeine pravog jezgra i prema tome je dinamičko, manje gustine i takvo da spoljašnji elektron može uticati na njega. Na primer, ako se elektron približi jezgru dolaz do polarizacije nanelektrisanja, odnosno pomeranja sferne simetričnosti nanelektrisanja jezgra. Ovaj efekat se koristi u klasičnoj interpretaciji pojave zračenja, odnosno u postavkama klasične teorije disperzije koja objašnjava optičko ponašanje atoma pretpostavljajući da se interakcija svetlosti i sredine može prikazati ponašanjem slabo vezanih elektrona koji izvedeni iz ravnotežnog položaja prigušeno osciluju, gubeći energiju na emisiju elektromagnetskog zračenja.

Jasno je da se kod modela valentnog elektro- na izrazi za energijska stanja atoma i Balmerova formula za spektralne linije menjaju zbog popravka na glavni kvantni broj n . Izraz za energiju pokazuje razliku za ϵ_0 u odnosu na pravi atom vodonikovog tipa:

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2 (n + \epsilon_0)^2}$$

Še je popravak koji zavisi od orbitalnog kvantnog broja l i negativnog je predznaka. Zbog toga termovi s,p,d,f, (za $l=0,1,2,\dots$) za isto n više nisu jednake veličine. Termovi se cepaju, pa se i degeneracija smanjuje i uporedjujući ih sa termovima vodonika koji se nalaze na istoj visini, ovde zapazamo različite nivoe koji su to bliži, što je n veće.

U spektrima alkalnih metala se na taj način javljaju četiri serije:

- oštra
- glavna
- difuzna
- osnovna (koja pokazuje najmanje odstupanje i najsličnija je Pašenovoj seriji atoma vodonika)

U ovom radu izvršeno je snimanje spektra natrijuma i izmene su talasne dužine najintenzivnijih linija iz oštре, glavne i difuzne serije. Žuti Na-dublet, koji pripada glavnoj seriji javlja se i pri emisiji i pri apsorpciji jer se radi o prelazu sa osnovnog na prvi pobudjeni nivo, zbog čega je i nazvan rezonantnim. Ostale serije spektra natrijuma se javljaju samo u emisiji.

T.7. Apsolutni intenzitet spektralnih linija

Na intenzitet spektralnih linija utiču:

- vèrovatnoća kvantnog prelaza
 - broj pobudjenih atoma u izvoru
 - aparat kojim posmatramo zračenje (odnosno način na koji registrujemo zračenje)
 - stепен degeneracije nivoa izmedju kojih se prelaz vrši

Poslednju vrstu uticaja na intenzivnost spektralnih linija možemo objasniti ako posmatramo gas u termodinamičkoj ravnoteži na nekoj temperaturi T . Broj pobudjenih atoma n biće tako:

$$\frac{n}{N} = \frac{G_1}{G_2} \exp\left[-\frac{E_1 - E_2}{kT}\right] \quad (5.1)$$

gde je N broj atoma u osnovnom stanju, a G_1 i G_2 statističke težine osnovnog i pobudjenog stanja odnosno stepeni degeneracije. Ukoliko je emitovano stanje rezonantno stanje, ukupna energija u emisiji pobudjenih atoma biće:

$$E = \frac{n}{T} h\nu = \frac{Nh\nu}{T} \frac{G_1}{G_2} \exp\left[-\frac{E_1 - E_2}{kT}\right] \quad (5.2)$$

odakle sledi da merenje energije, odnosno apsolutnog intenziteta linije, omogućava odrđivanje \bar{T} , srednjeg vremena trajanja života pobudjenog stanja. Ovaj izraz omogućava i objašnjenje razlike intenziteta linija D-dubleta u rezonantnoj fluorescenciji koja je izmerena u ovom radu.

Gouy i Zahn su (1912-1913 godine) vršili mere-nja intenziteta natrijumovih D-linija i ova merenja su im po-služila za određivanje vremena života pobudjenih stanja. Vrednosti za $\bar{\tau}$ su se zнатно razlikovale od danas prihvaćenih vrednosti. Ornsteini i van der Held su nastavili merenja sa natrijumovom parom i 1928. dobili rezultat od približno $5 \cdot 10^{-8}$ za stanje 3^2P , što je oko tri puta veće od danas prihvaće-ne vrednosti. Odstupanje su objasnili Landenburg i Minkow-ski našavši mu uzrok u pogrešnoj proceni broja N iz stepena disocijacije Na_2CO_3 , koji je korišten u plamenu kao pobudjivač-koj svetlosti. Ponovljeni eksperimenti dali su rezultat od $1,63 \cdot 10^{-8}$, što se slaže sa danas prihvaćenom vrednošću.

U daljim eksperimentima koji su ispitivali ukupni intenzitet emitovanog zračenja, uočeno je da uvodjenje neke druge vrste atoma ili molekula (H_2O , CO , H_2 i sl.) u rezonantnu cev dovodi do slabljenja intenziteta rezonantnog zračenja. Eksperimente takve vrste prvi je izveo Wood i zaključio je da do smanjenja intenziteta emitovanog zračenja dolazi ukoliko su atomi (ili molekuli) neke druge vrste sposobni da prime energiju od pobudjenih atoma pare čija se rezonantna fluorescencija ispituje. Sudar pobudjenog atoma u

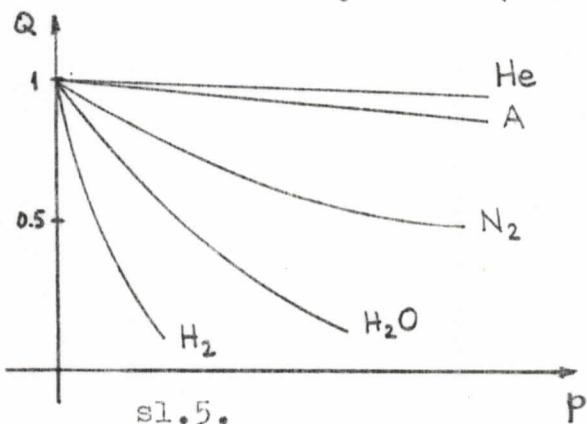
kom on predaje svoju energiju stotu različite vrste uzrokuje izostanak kvanta svetlosti $\hbar\nu$ koji bi on inače izradio prelaskom u osnovno stanje.

Koeficijent slabljenja Q može se izraziti kao:

$$Q = \frac{I_p}{I_{p0}} \quad (5.3)$$

gde je I_p intenzitet zračenja u prisutnosti atoma različite vrste u odnosu na paru, a I_{p0} intenzitet zračenja čiste pare.

Uočeno je takođe da za slučaj kada se uvode atomi plemenitih gasova, ovo slabljenje intenziteta rezonantne fluorescencije postaje znatno tek na višem pritisku ($1,35 \cdot 10^3 - 2,66 \cdot 10^4 \text{ Pa}$), dok je pri normalnim uslovima eksperimenta (niži pritisci) približno jednako jedinici. Sl. 5. pokazuje kako različiti gasovi utiču na Q pri različitim pritiscima. Grafik je dobijen iz eksperimenata kojim je ispitivana rezonantna fluorescencija žive (Stuart, 1925.).



Da bi se razmotrili uzroci pod kojima se javljaju sudari izmedju atoma pare i atoma nekog drugog gasa (radi se o sudarima druge vrste), uvode se sledeće pretpostavke:

- a) para je na dovoljno niskom pritisku pri kom se javlja samo primarno zračenje
- b) gas je takođe na dovoljno niskom pritisku pri kom je Lorentz-ovo širenje sasvim malo

Tada se za Q dobija izraz:

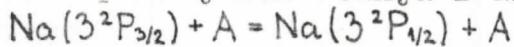
$$Q = \frac{1}{1 + \tau \delta_a} \quad (5.4)$$

gde je δ_a broj sudara u sekundi izmedju pobudjenog atoma i atoma druge vrste, a τ srednje vreme života pobudjenog stanja. Relacija (5.4) naziva se Stern-Volmer-ova formula. Ona može dobiti i drugi oblik jer se δ_a menja linearno sa pritiskom, te izraz (5.4) postaje:

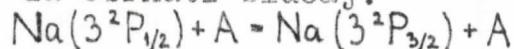
$$Q = \frac{1}{1 + C \cdot p} \quad (5.5)$$

gde je C konstanta koja zavisi od prirode gusa.

Postojanje sudara druge vrste pod gore navedenim uslovima omogućava da se objasni pojava obeju D-linija i u slučaju kad se para pobudjuje na zračenje samo jednom talasnom dužinom svetlosti odnosno samo jednom linijom koja je izdvojena monohromatorom. Npr. kada se pobudjivanje vrši kvantima svetlosti $\hbar\nu_2$ odnosno D_2 , tada se D_1 pojavljuje usled sudara atoma u pobudjenom stanju i argona:



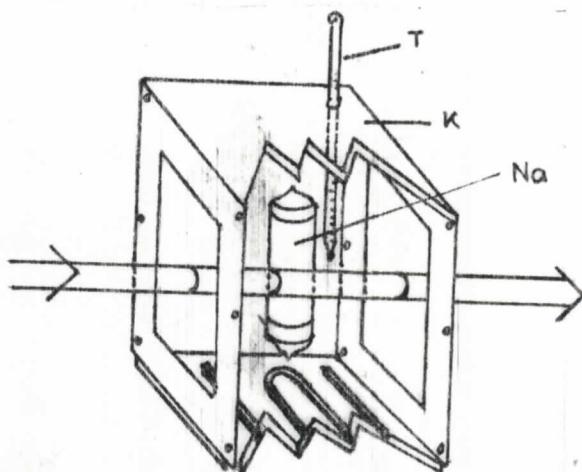
i analogno za obrnuti slučaj:



Eksperimentalni deo

E1. Na-cev

U eksperimentima je korišćena Na-cev sa kućištem i grejačem koji se napaja naizmeničnom strujom (sl.6.). Sama cev je stakleni cilindar visine 160 mm i prečnika 40mm koja je oko 2 cm podignuta iznad grejača u kućištu. U cevi se nalazi mala količina čistog metalnog natrijuma. Neposredno uz cev nalazi se termometar (T) kojim merimo temperaturu cevi. Kućište je snabdeveno regulatorom temperature i cev se, po pravilu ne zagreva iznad 250 °C.



sl.6. Na-cev (Na) sa kućištem (K) i termometrom (T), proizvodnje zapadnonjemačke firme "Neva".

Zagrevanjem Na-cevi u kućištu, koje je istovremeno i termostat, dolazi do postepene sublimacije natrijuma. Kod natrijumove pare javljaju se perturbacije i promene gustine, što ima za posledicu velike tolerancije pri očitavanju intenziteta propuštene svetlosti i fluorescencije, a time i uvodjenje velike greške pri merenju.

Tablica II daje vrednosti napona natrijumove pare za različite vrednosti temperature [3]. Gustinu natrijumove pare (ϱ) u zavisnosti od temperature možemo izračunati pomoću poznatih relacija molekularno-kinetičke teorije gasa:

$$P = \frac{1}{3} \varrho \bar{V}^2 \quad \text{i} \quad \bar{V}^2 = \frac{3RT}{M}$$

iz kojih se, eliminisanjem srednjeg kvadrata brzine (\bar{V}^2), dobija izraz za ϱ u zavisnosti od temperature (T):

$$\varrho = \frac{M}{R} \frac{P}{T} \tag{6.1}$$

gde je $R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ - gasna konstanta, $M = 0,023 \text{ kg/mol}$ - molarna masa natrijuma, a T je temperatura.

Iz formule (6.1) je izračuneto Ψ pomoću podataka za temperaturu i pritisak datih u tablici II (prva i druga kolona) i rezultati su prikazani u trećoj koloni iste tablice.

Tablica II

t (°C)	p(Pa)	Ψ (kg/m ³)
0	8,399 10 ⁻¹¹	8,511 10 ⁻¹⁶
50	9,465 10 ⁻⁸	8,106 10 ⁻¹⁵
100	1,599 10 ⁻⁵	1,186 10 ⁻¹⁰
150	8,399 10 ⁻⁴	5,493 10 ⁻⁹
200	1,866 10 ⁻²	1,091 10 ⁻⁷
250	2,266 10 ⁻¹	1,198 10 ⁻⁶
300	1,826	8,800 10 ⁻⁶
350	13,065	5,800 10 ⁻⁵
400	45,862	1,885 10 ⁻⁴
450	1,649 10 ²	6,309 10 ⁻⁴
500	4,999 10 ²	1,789 10 ⁻³
550	1,326 10 ³	4,457 10 ⁻³
600	3,146 10 ³	9,969 10 ⁻³

S obzirom da pritisak znatno utiče na intenzitet emisije, tablica II je dovoljno ilustrativna da ukaže na uslove pod kojima su eksperimenti sa zagrejanom natrijumovom parom izvodjeni.

Podaci iz tablice II korišćeni su za sl.13.
i sl.17.

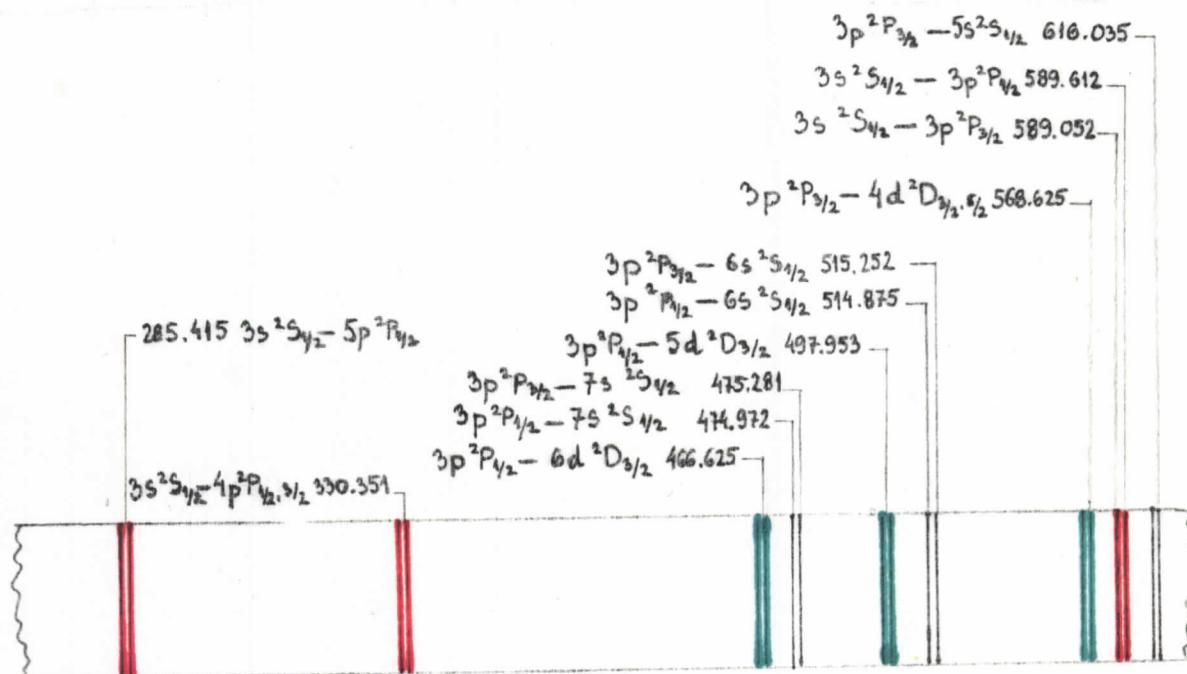
E2. Emisioni spektar natrijuma

Snimanje spektra natrijuma vršeno je na spektrografu KCA-1, na taj način što je na ugljene elektrode stavljena odredjena količina natrijuma, tako da se pri pražnjenju dobija zračenje samog natrijuma. Da bi se obuhvatio celokupni spektar natrijuma načinjena su dva snimka na spektrografu u različitim talasnim podričjima i to pri položaju doboša na 45° nm i 28° nm. Koristi se kvarcna optika, a za istu frekvenciju izvora napajanja i istu jačinu struje menjano je vreme eksponiranja i položaj Hartmanove dijafragme, sve u cilju da se dobije dovoljan intenzitet linijske strukture medusobno različitih intenziteta. Za snimanje spektra gvožđa korišćena je uvek maksimalna struja i trostopeni oslabljivač.

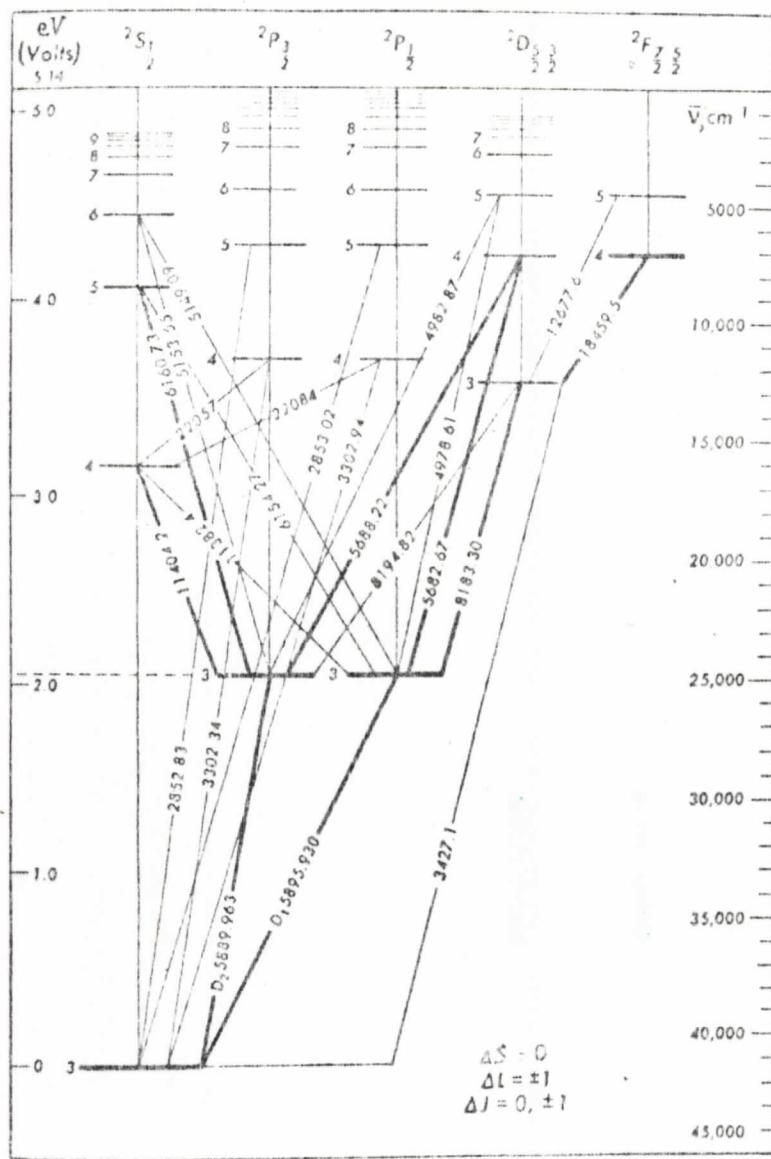
Talasne dužine su odredjene pomoću komparatora i nadjene vrednosti prikazane su u tablici III. Termski prelazi su navedeni uz svaku liniju na šematskom prikazu spektra (sl.7.), a takodje se nalaze i na termskoj šemi natrijuma na sl.8.

Tablica III: Talasne dužine oštare, glavne i difuzne serije spektra natrijuma odredjene sa dobijenog snimka

serije		
oštara	glavna	difuzna
λ (nm)	λ (nm)	λ (nm)
616,035	589,612 589,052	568,625
515,252 514,875	330,351	497,953
475,281 474,952	285,415	466,625



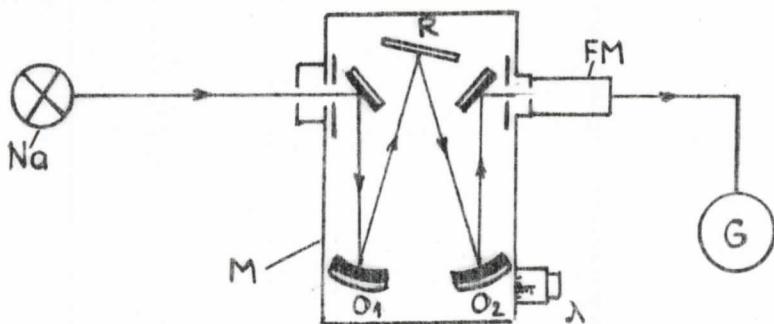
sl.7. Oštra (—), glavna (—) i oifuzna (—) serija
i termski prelazi spektra natrijuma.



sl.8. Termska řežma atoma natrijuma na kojoj se mogu videći prelazi navedeni na sl.7. [2].

E.3. Fotometriranje D-dubleta Na-lampe

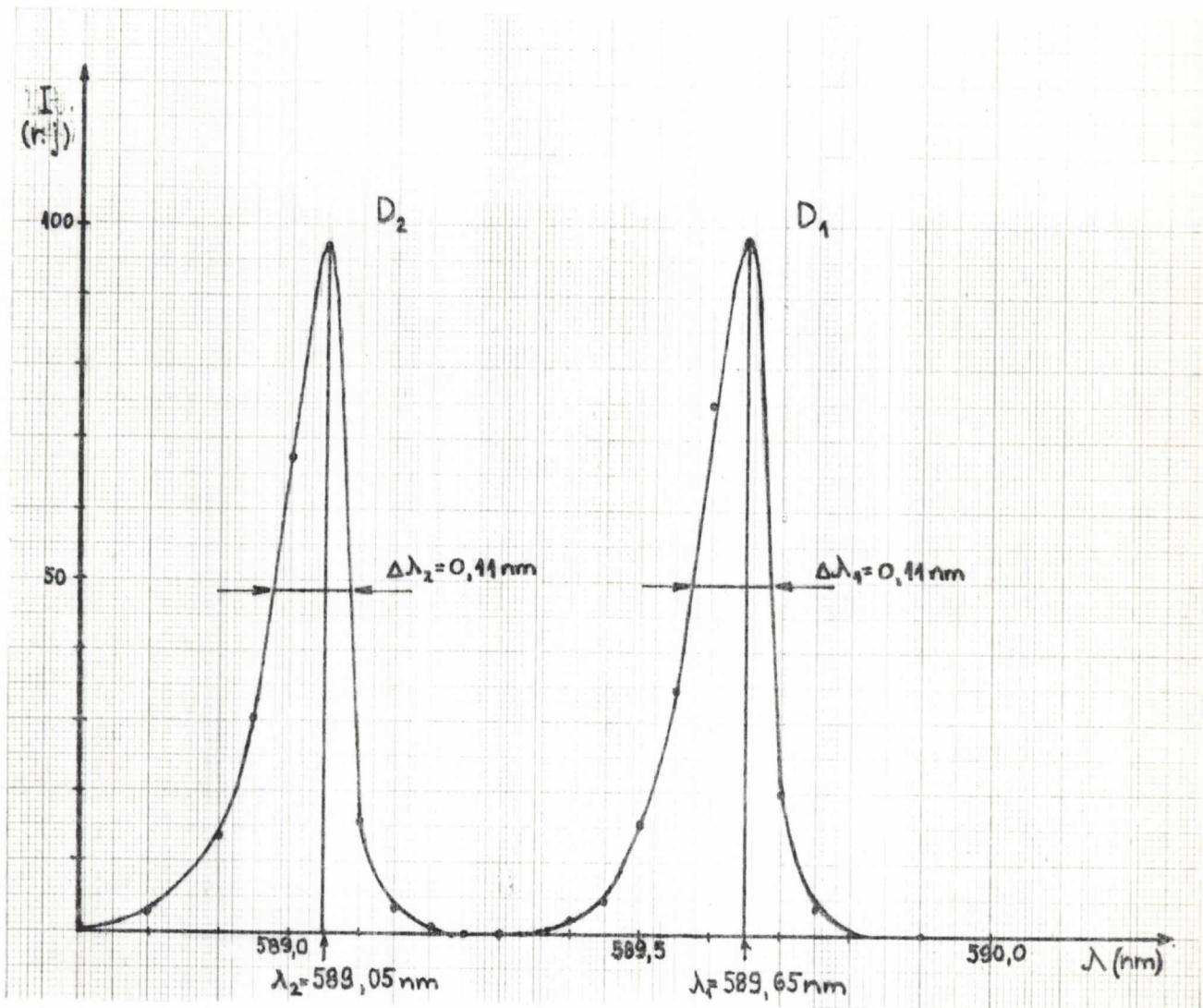
U ovom eksperimentu koristi se monohromator D 330 "Hilger", spektralni uređaj kojim je moguće iz spektra izdvajati usku spektralnu oblast ili spektralnu liniju. Snimanje D-dubleta ima za cilj određivanje maksimuma spektralnih linija D_1 i D_2 , odnosno utvrđivanje tačnih vrednosti λ_1 i λ_2 . Merenje je izvedeno uređajem prikazanim šematski na sl.9., na taj način što se u oblasti talasnih dužina bliskoj žutom dubletu traže intenziteti u relativnim jedinicama, pri talasnim dužinama kao nezavisno promenljivim. Numerički rezultati ovih merenja dati su u tablici IV, a grafički prikazani na sl.10.



sl.9. Šema spektrometra. Natrijumova lampa (Na), monohromator (M) sa kolimatorskim (O_1) i kamernim (O_2) ogledalom i rešetkom (R), fotomultiplikator (FM) i galvometar (G).

Tablica IV: Spektrometrijski dobijeni intenziteti pri snimanju profila D-dubleta Na-lampe

λ (nm)	I (rel.jed.)
588,7	0,5
" ,8	2,5
" ,9	13,5
" ,95	30,5
589,0	68
" ,05	97
" ,1	16
" ,15	3,5
" ,2	1
" ,25	0
" ,3	0
" ,4	2
" ,45	1,5
" ,5	15,5
" ,55	35,5
" ,6	75
" ,65	98
" ,7	20
" ,75	4
" ,8	0



sl.lo. Spektrometrijski snimak D-dubleta Na-lampe

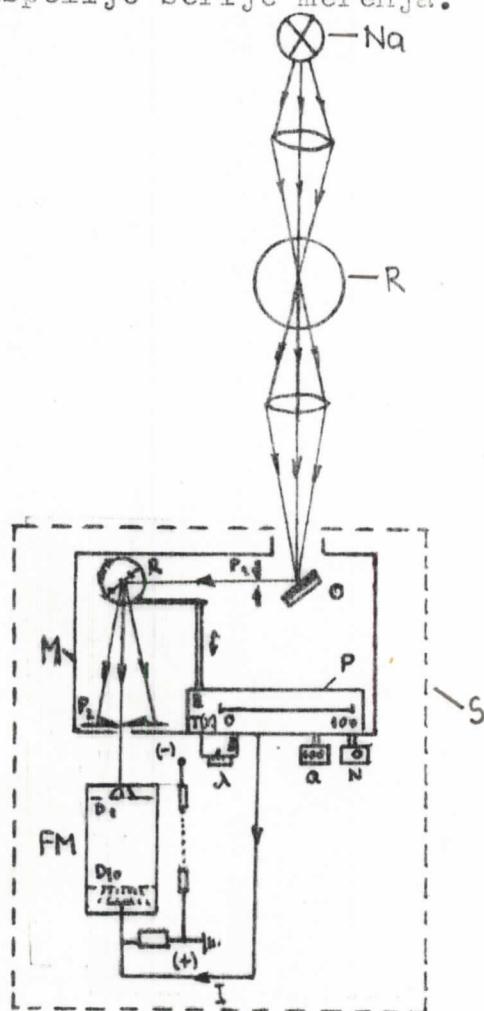
Sa slike se vidi da su poluširine ovih linija praktično iste i da iznose oko 0,11 nm. Takođe je očigledna nesimetrija profila linije u odnosu na maksimum (sto je već dobro poznata pojava u atomskoj spektroskopiji)

E.4. Zavisnost rezonantne apsorpcije pare natrijuma od temperature

a) apsorpcija rezonantnog natrijumovog dubleta

Merenje je izvedeno pomoću uređaja šematski prikazanog na sl.11. Napon napajanja na fotomultiplikatoru bio je 1340 V. Postupak pri merenju je sledeći: cev se zagreje do maksimalno dozvoljene temperature (250°C) i merenje intenziteta propuštenе svetlosti, odnosno transparencije izražene u procentima vrši pri hladjenju cevi. I_0 je intenzitet dobijen za temperature na kojima nema apsorpcije i iznosi 100 (u relativnim jedinicama). Turbulencija Na-pare uzrokuje velike tolerancije u očitavanju intenziteta propuštenе svetlosti, a opisani postupak umanjuje grešku pri merenju.

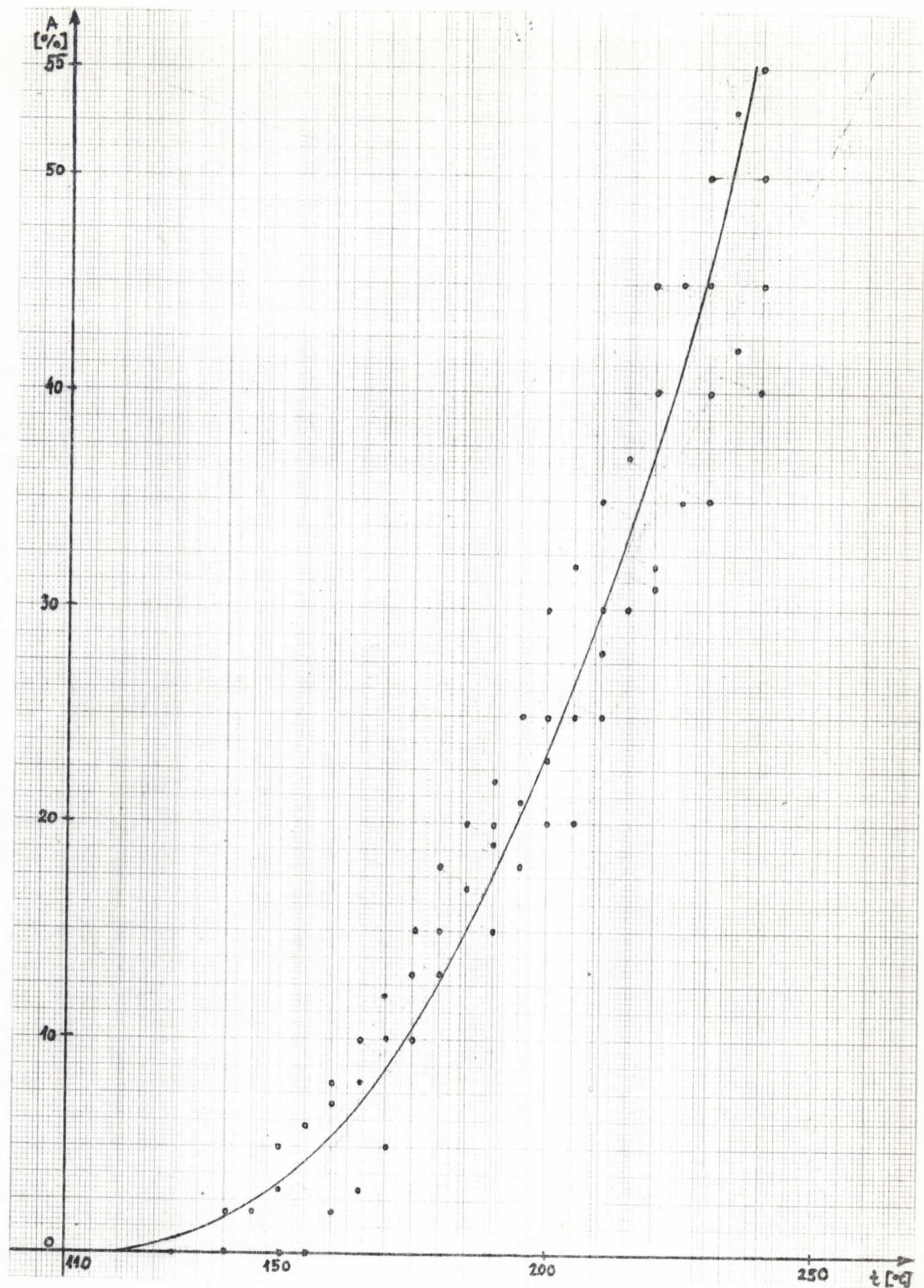
Numerički rezultati su dati u tablici V, a grafički prikazani na sl.12. i sl.13. U tablici su date najuspelije serije merenja.



sl.11. Spektrometar "Spekol" (S), (sa monohromatorom-M i fotomultiplikatorom-FM), natrijumova lampa (Na) i cev sa natrijumovom parom (R).

Tablica V: Promena apsorpcije (u %) rezonantnog Na-dubleta u Na-pari, za pet serija merenja

t($^{\circ}\text{C}$)	$A = \frac{I_0 - I}{I_0} \cdot 100 \text{ (%)}$				
	a.	b.	c.	d.	e.
240	45	50	45	40	55
235	42			42	53
230	40	45	40	40	50
225	35			35	45
220	32	40	35	31	40
215	30			30	37
210	25	35	30	28	35
205	20			25	32
200	23	20	25	20	30
195	21			18	25
190	19	15	20	15	22
185	17			17	20
180	15	12	15	15	18
175	10			13	15
170	5	5	10	10	12
165	3			8	10
160	2	2	7	5	8
155	0		3	3	6
150		0	3	0	5
145				2	2
140				0	0
130					



sl.12. Grafički prikaz zavisnosti apsorpcije rezonantnog natrijumovog dubleta od temperature. Grafik je dobiten na bazi podataka iz tablice V.

Numerički podaci u tablici V dobijeni su na sledeći način: pri merenju se čitaaju iznosi intenziteta propuštenе svetlosti (I_T), odnosno transparencija izražena u procentima, a apsorpciju dobijamo pomoću sledećeg izraza:

$$A = \frac{I_A}{I_0} = \frac{I_0 - I_T}{I_0} \cdot 100 \quad (\%)$$

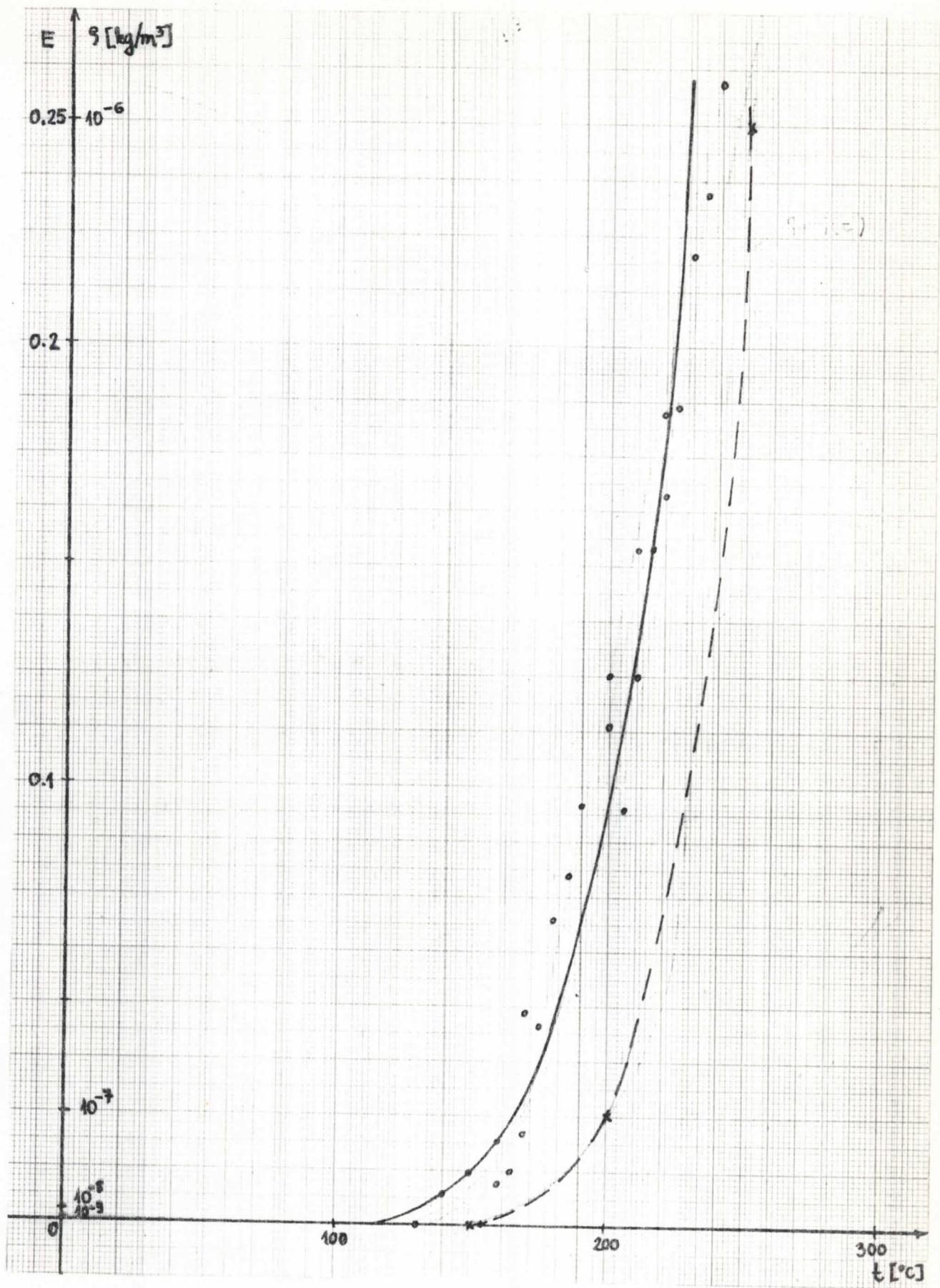
Intenzitet I_0 meri se za temperaturu ispod 150°C za koje nema apsorpcije i prema tome iznosi 100 (u relativnim jedinicama). Kako se želi uporediti zavisnost ekstinkcije i gustine pare od temperature, izračunava se ekstinkcija iz mernih podataka pomoću izraza:

$$E = -\log T = -\log \frac{I_T}{I_0} = \log \frac{I_0}{I_T}$$

Vrednosti za ekstinkciju date su u tablici VI, a grafički prikaz zavisnosti ekstinkcije od temperature na sl.13.

Tablica VI: Promena ekstinkcije sa temperaturom za dve serije merenja (serije a.i c. iz tablice V)

t ($^{\circ}\text{C}$)	E	
	a.	c.
240	0,259	0,259
235	0,236	
230	0,221	0,221
225	0,187	
220	0,167	0,187
215	0,154	
210	0,125	0,154
205	0,096	
200	0,113	0,125
195	0,102	
190	0,091	0,096
185	0,080	
180	0,070	0,070
175	0,045	
170	0,022	0,045
165	0,013	
160	0,008	0,031
155	0	
150		0,013
145		
140		0,008
130		0



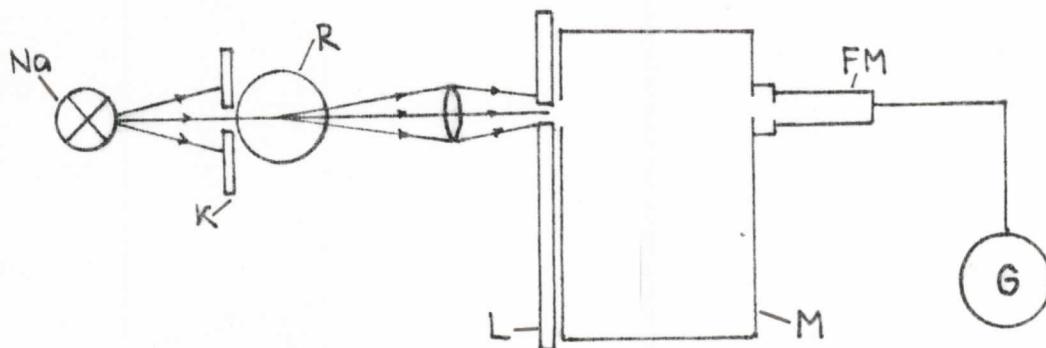
sl.13. Grafički prikaz promene ekstinkcije sa temperaturom i promene gustine natrijumove pare sa temperaturom (isprekidana kriva). Isprekidana kriva je dobijena na bazi podataka iz tablice II.

b) apsorpcija jedne linije natrijumovog rezonantnog dubleta

Merenje se izvodi pomoću uređaja Šematski prikazanog na sl.14. i to na sledeći način: na dobošu monohromatora D 330 "Hilger" izabere se talasna dužina jedne od linijskih D-dubleta koja je dobijena fotometriranjem, pri čemu je širina ulaznog razreza na monohromatoru bila 0,01 mm, a izlaznog 0,03 mm. Zatim se grejačem u kućištu natrijumova cev zagreva i osvetljava upadnom svetlošću Na-lampe. Numeričke vrednosti koje pri tome očitavamo na galvanometru predstavljaju kao i u prethodnom slučaju intenzitet propusnene svetlosti (u relativnim jedinicama), odnosno transparentiju izraženu u procentima, pomoću koje na već opisani način dobijamo apsorpciju jedne od linijskih izraženu u procenama.

Rezultati merenja dati su u tablici VII, a grafički prikazani na sl.15.

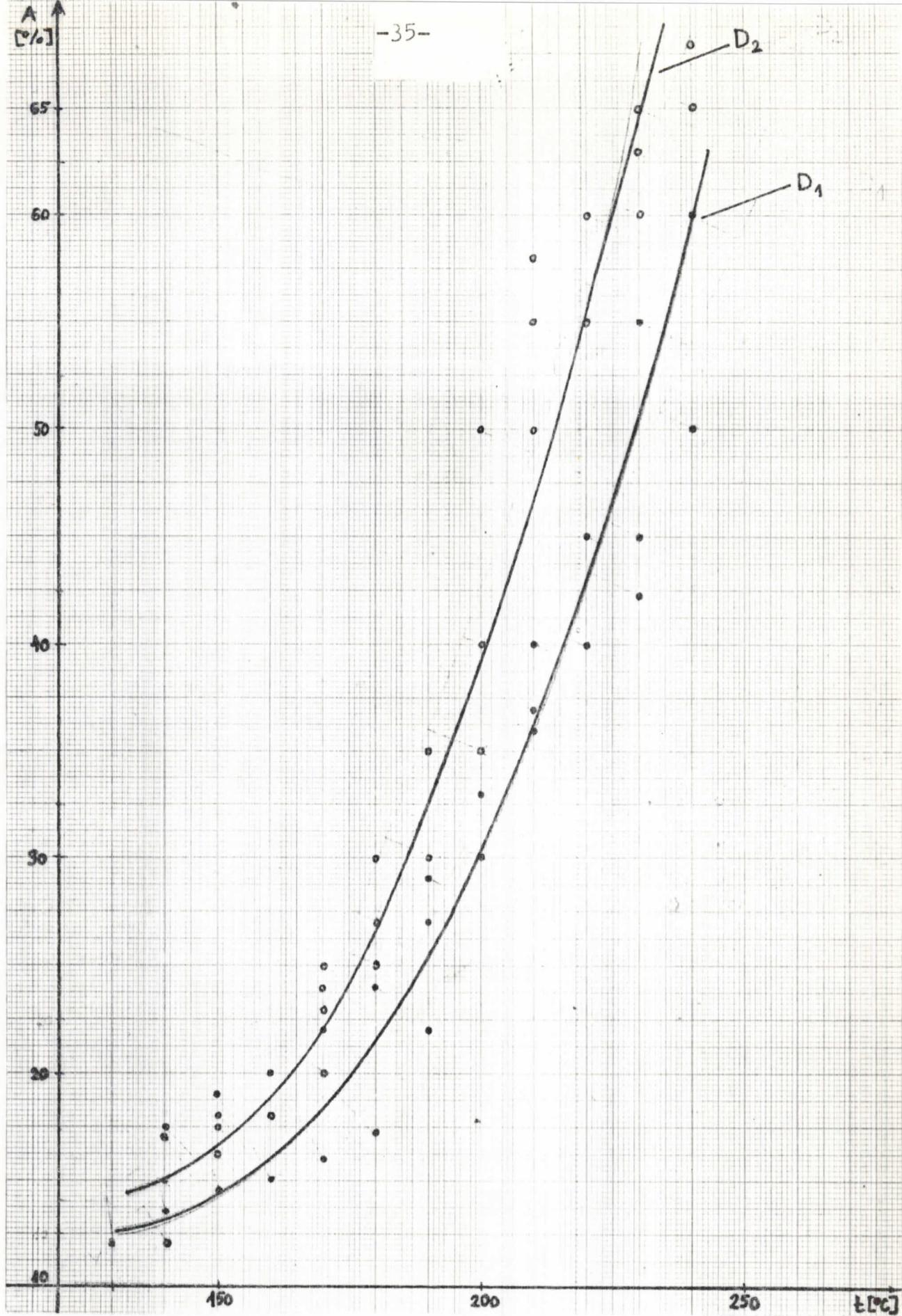
Zaklon na kućištu Na-cevi postavljen je radi kolinisanja snopa upadne svetlosti sa namerom da se održi stalna debljina sloja natrijumove pare koja apsorbuje i da se umanji negativni uticaj turbulencije natrijumove pare i velikih promena gustine na merenje. Zaklon na monohromatoru postavljen je zbog njegove osetljivosti pri merenju, da bi se izbegla mogućnost da se izmeri intenzitet neke količine svetlosti kojane potiče od rezonantnog zračenja, već od Na-lampe ili drugih izvora svetlosti.



sl.14. Šematski prikaz uređaja. Natrijumova lampa (Na), zaklon (K), cev sa natrijumovom parom (R), zaklon (L), monohromator (M), fotomultiplikator (FM) i galvanometar (G).

Tablica VII: Promene apsorpcije (u %) za jednu liniju rezonantnog Na-dubleta u natrijumovoj pari sa temperaturom. Za svaku liniju prikazane su tri serije merenja.

t (°C)	$A = \frac{I_0 - I_t}{I_0} \cdot 100 (\%)$					
	D ₂ ($\lambda = 589,05$ nm)			D ₁ ($\lambda = 589,65$ nm)		
	a.	b.	c.	a.	b.	c.
240	68		65	50	60	50
230	65	60	63	45	55	42
220	60	55	60	40	45	40
210	55	50	58	37	40	36
200	35	40	50	35	33	30
190	30	30	35	29	22	27
180	27	25	30	25	17	24
170	24	20	25	23	16	22
160	20	18	20	20	15	20
150	17,5	15	18	19	14	19
140	15	12	15	17,5	13	17
130				12		



sl.15. Grafički prikaz zavisnosti apsorpcije svake linije posebno natrijumovog rezonansnog dubleta od temperature. Grafik je dobijen na bazi podataka iz tablice VII.

Pri svim merenjima posmatrana je apsorpcija pare natrijuma kod relativno niskih temperatura. Da bi procenili broj atoma u osnovnom stanju izračunaćemo broj atoma na nivou 3^2P (po Boltzman-ovom zakonu) na temperaturi od 250°C , odnosno 523 K. Uzimajući u obzir faktor 2-stepen degeneracije (doublet) nivoa 3^2P dobija se:

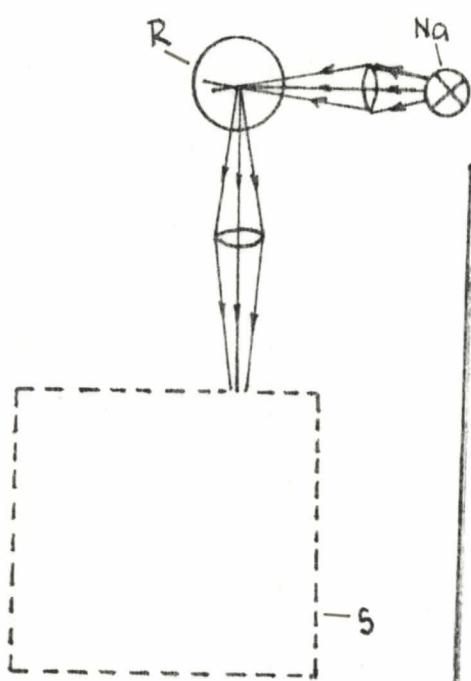
$$N_p/N_s = 2 \exp(-2,1 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} / 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 523) \approx 10^{-20}$$

što pokazuje zanemarljivu koncentraciju pobudjenih u odnosu na nepobudjene atome ($N_p \approx N_s \cdot 10^{-20}$) koji su na nivou 3^2P u osnovnom stanju. Ovaj podatak ilustruje sposobnost natrijumove pare za apsorpciju kako svetlosti Na-lampe, tako i bele svetlosti. Apsorpcioni prelazi pripadaju glavnoj seriji spektra natrijuma, i vrše se po pravilima izbora. Kada se pare natrijuma nalaze na nekoj višoj temperaturi (nekoliko hiljada K), tada je i populacija pobudjenih energetskih nivoa znatna, te se javljaju i prelazi apsorpcije koji odgovaraju i drugim serijama.

E.5. Zavisnost intenziteta rezonantne fluorescencije pare natrijuma od temperature

- a) pobudjivanje istovremeno sa obe linije i merenje intenziteta rezonantne fluorescencije oboju linija natrijumovog D-dubleta

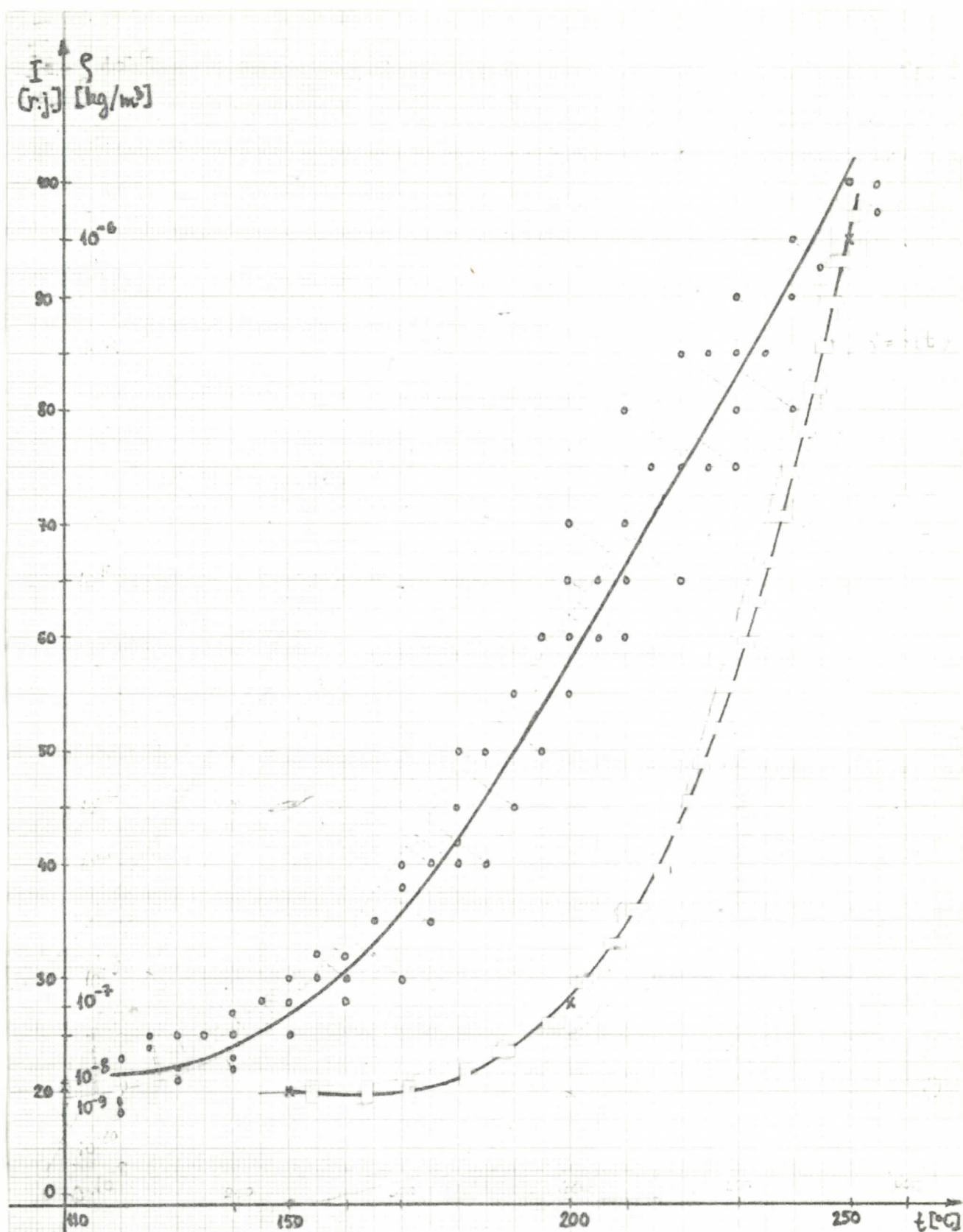
Merenje je izvedeno ponocu uređaja prikazanog na sl.16. Napon napajanja na fotomultiplikatoru bio je 1340 V. Dobijeni rezultati dati su u tablici VIII, a grafički prikazani na sl.17. Intenzitet emitovane svetlosti je u relativnim jedinicama.



sl.16. Šematski prikaz uređaja. Natrijumova lampa (Na), Na-cev (R) i spektrometar "Spekol" (S).

Tablica VIII: Promena intenziteta rezonantne fluorescencije pare natrijuma u zavisnosti od temperaturе, za šest serija merenja

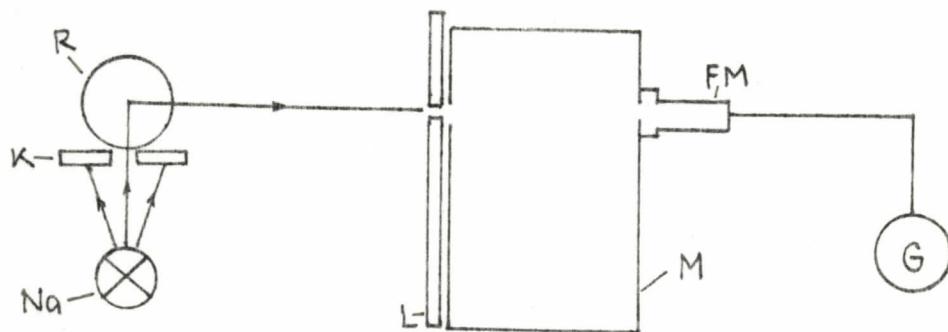
t (°C)	I (rel.jed.)					
	a.	b.	c.	d.	e.	f.
255	95	100				
250			100	100	100	100
245	95	95				
240			95	90	80	90
235	85	85				
230			90	85	75	80
225	85	80				
220			85	75	65	75
215	75	75				
210			80	65	60	70
205	65	60				
200			70	60	55	65
195	60	50				
190			55	50	45	50
185	50	40				
180			45	45	40	42
175	40	35				
170			38	40	38	38
165	35	32				
160			30	32	28	30
155	32	30				
150			25	30	25	28
145	28	28				
140			22	27	23	25
135	25	25				
130			21	25	21	22
125	25	24				
120			19	23	18	20
115	24	21				
110			18	21	17	19



sl.17. Grafički prikaz zavisnosti intenziteta rezonantne fluorescencije pare natrijuma od temperature. Isprekidana kriva pokazuje zavisnost gustine pare od temperature, a dobijena je na osnovu podataka iz tablice II.

- b) merenje zavisnosti intenziteta rezonantne fluorescencije jedne linije natrijumovog D-dubleta od temperature

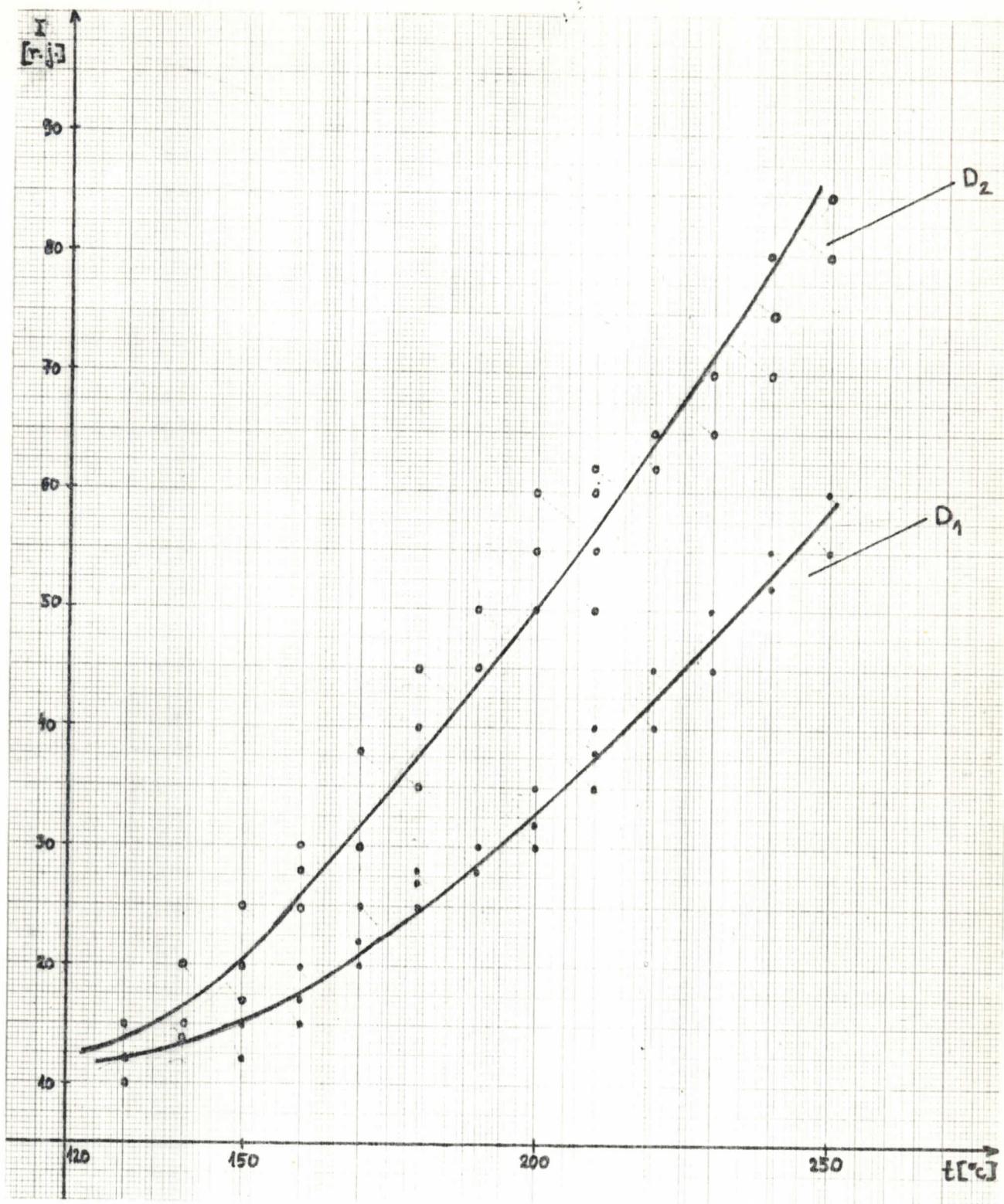
Merenje je izvedeno pomoću uredjaja šematski prikazanog na sl.18. Kao i u slučaju merenja promene apsorpcije sa temperaturom, zakloni (K) i (L) su postavljeni iz već objašnjениh razloga. Širine ulaznog i izlaznog razreza na monohromatoru su bile 0,05 mm. Rezultati merenja su dati u tablici IX, a grafički prikazani na sl. 19.



sl.18. Šema uredjaja. Natrijumova lampa (Na), zaklon (K), natrijumova cev (R), zaklon (L), monohromator D 330 "Hilger" (M) sa fotomultiplikatorom (FM) i galvanometar (G).

Tablica IX: Promena intenziteta rezonantne fluorescencije sa temperaturom svake linije posebno rezonantnog Na-dubleta u natrijumovoj pari. Za svaku liniju su prikazane tri serije merenja.

t(°C)	I (rel.jed)					
	D ₂ ($\lambda_2 = 589,05$ nm)			D ₁ ($\lambda_1 = 589,65$ nm)		
	a.	b.	c.	a.	b.	c.
250	85	80		60	55	
240	75	70	80	55	52	55
230	70	65	70	50	45	50
220	65	62	65	45	40	40
210	60	55	62	40	38	35
200	55	50	60	35	30	32
190	45	45	50	30	28	30
180	40	40	45	27	25	28
170	30	35	38	20	22	25
160	25	28	30	15	17	20
150	17	20	25	12	15	15
140	14	15	20		12	
130	12	10	15			

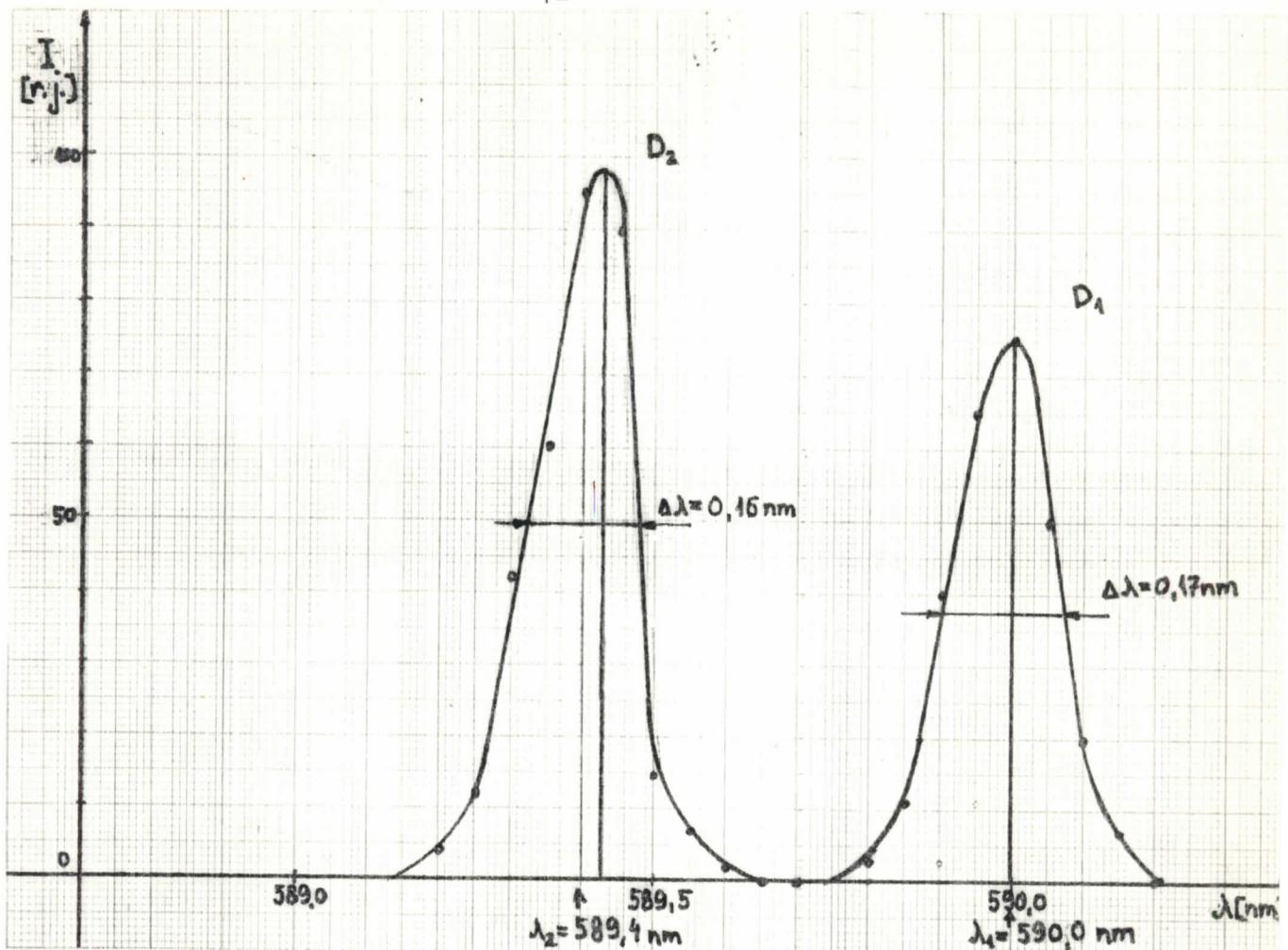


sl.19. Grafički prikaz promene intenziteta rezonantne fluorescencije sa temperaturom svake linije posebno natrijumovog rezonantnog dubleta.

Razlika u maksimalnim intenzitetima emisije D_1 i D_2 u rezonantnoj fluorescenciji, koja iznosi oko 30% u korist linije D_2 , bila je razlog za snimanje profila ovih linija pri maksimalnoj temperaturi cevi (250°C) koje je održavana termostatom. Napon na fotomultiplikatoru bio je 1150 V, a širine rezreza na monohromatoru minimalne. Šemaljci za ovaj eksperiment je ista kao na sl.18., a rezultati su dati u tablici X i grafički prikazani na sl.20.

Tablica X: Sektrometrijski dobijeni intenziteti pri snimanju D-dubleta u rezonantnoj fluorescenciji u natrijumovoj pari.

λ (nm)	I (rel.jed)
589,2	4
" ,25	12
" ,3	42
" ,35	60
" ,4	95
" ,45	90
" ,5	15
" ,55	7
" ,6	2
" ,65	0
" ,7	0
" ,8	2
" ,85	11
" ,9	40
" ,95	65
590,0	75
" ,55	50
" ,1	20
" ,15	7
" ,2	0



sl.20. Spektrometrijski snimak natrijumovog D-dubleta u emisiji rezonantne fluorescencije

Sa slike se vidi da se poluširine linijsa razlikuju za 0,01 nm i da je linijsa kraće talasne dužine uža i većeg intenziteta. Razlika u intenzitetu se javlja jer je term $^2P_{3/2}$ sa kog se prelazom na osnovno stanje dobija linijsa D_2 veće energije (viši) od terma $^2P_{1/2}$ i ima stepen degeneracije 4, dok za niži term taj stepen iznosi 2. Stepen degeneracije se određuje na osnovu vrednosti ukupnog atomskog momenta impulsa (J) i iznosi $2J+1$. Kako je J za term $^2P_{3/2}$ jednako $3/2$, tako i stepen degeneracije iznosi 4. (I analogno, za term $^2P_{1/2}$, J je jednako $1/2$, te je stepen degeneracije 2). Pri uslovima termodinamičke ravnoteže, kada je razlika energija izmedju nivoa mala ($\Delta E = E_2 - E_1 \approx 0$) za odnos intenziteta se dobija:

$$\frac{N_2}{N_1} \approx \frac{G_2}{G_1} \quad \text{ODNOŠNO} \quad \frac{I_{D_2}}{I_{D_1}} = \frac{4}{2} = 2 : 1 = 2$$

Energetski nivoi natrijuma poseduju i hiperfinu strukturu uzrokovana spinom jezgra, te za ukupni moment impulsa atoma \vec{F} imamo $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$, gde je \vec{J} moment impulsa elektronskog ometača, a \vec{I} moment impulsa spina jezgra. Kako se i D_1 i D_2 cepaju u dve bliske linije, iz međusobnih odnosa njihovih intenziteta dobija se za I vrednost $3/2$. Do cepanja dolazi i kod gornjih termova ($3^2P_{1/2}$ i $3^2P_{3/2}$) i kod donjeg terma $3^2S_{1/2}$, ali je cepanje kod $3^2S_{1/2}$ mnogo veće nego kod gornja dva terma. Iznosi oko $0,0594 \text{ cm}^{-1}$, dok je za gornje termove cepanje oko $0,0058 \text{ cm}^{-1}$, što je oko deset puta manje od cepanja $3^2S_{1/2}$. Ovo cepanje hiperfine strukture je oko hiljadu puta manje od sepanja fine strukture koja je uslovljena spin-orbitalnom interakcijom i cepanjem spektralnih termova na dva veoma bliska.

Zaključak

Izvedeni eksperimenti daju rezultate koji su u skladu sa pretpostavkama o efektima koji treba da budu za- paženi pri posmatranju rezonantne fluorescencije i apsorpcije i navode na dalja ispitivanja koja mogu biti obavljena sa zagrejanom natrijumovom parom. Samo merenje je bilo otežano zbog velike fluktuacije natrijumove pare i skokovitih promena gustine pri zagrevanju, što je ponekad onemogućavalo tačno očitavanje dobijenih intenziteta svetlosti pri apsorpciji i fluorescenciji i često primoravalo na odredjivanje nekih srednjih vrednosti intenziteta. Uporedjivanjem zavisnosti ekstinkcije i fluorescencije od temperature sa zavisnošću gustine pare od temperature uočava se da jedna promena prati drugu, što je i pretpostavljeno, s obzirom da ekstinkcija zavisi od koncentracije sredine koja se osvetljava. Izvedena su zatim merenja rezonantne apsorpcije i fluorescencije i svake linije posebno i obe linije istovremeno i nije nadjena kvalitativna razlika izmedju ova dva slučaja, jedino što se pri merenju intenziteta rezonantne fluorescencije svake linije posebno zapaža manji intenzitet linije D_1 (30 %), što je u saglasnosti sa kvantnom teorijom početnih i krajnjih termova ove dve linije. S tim u vezi bio bi interesantan eksperiment u kom bi se zagrejana natrijumova para pobudjivala na rezonantnu fluorescenciju zračenjem samo jedne od linija D-dubleta, s tim da se reši problem dovoljnog intenziteta zračenja. Moglo bi se, dalje, interferometrijskom metodom snimiti profile linija fluorescentnog zračenja i Na-lampe sa višim pritiskom i videti koliko je širenje linija Na-lampe usled pritiska. Korisna bi bila i provera postojanja Rejljejevog rasejanja pri pobudjivanju Na-pare na rezonantno zračenje. U tu svrhu moglo bi se upotrebiti zračenje žute ili zelene linije Hg-lampe i posmatrati da li postoji Rejljejevo rasejanje.

Po Rejljejevom zakonu, intenzitet rasejane svetlosti proporcionalan je recipročnoj vrednosti četvrtog stepena talasne dužine ($I \sim \gamma^4 \sim 1/\lambda^4$) i zavisi od ugla (Ψ) izmedju pravca upadnog snopa i pravca rasejanja ($I \sim (1 + \cos^2 \Psi)$). Rasejana svetlost je i polarizovana, pa bi i to mogao biti kriterijum za razlikovanje rasejanja od fluorescentnog zračenja.

Snimanje emisionog spektra natrijuma i fotometriranje D-dubleta Na-lampe, koje je izvedeno u ovom radu, još jedna je eksperimentalna provera potvrđenih zaključaka kvantne teorije o postojanju fine strukture atomskih spektara.

Literatura

- 1) E.V.Špoljskij, Atomnaja fizika I i II, Nauka, Moskva, 1974
- 2) Dr.Ivan Janić, Eksperimentalne vežbe iz atomske fizike, OSSO PM Fakulteta, Novi Sad, 1976.
- 3) G.P.Harnwell and J.J.Livingood,
Experimental Atomic Physics, McGraw-Hill Book Company Inc., NewYork and London, 1933.
- 4) Allan C.G.Mitchell and Mark W.Zemansky
Resonance Radiation and Excited Atoms, Cambridge, University Press, 1961.
- 5) Maurice Curie, Flurescence et phosporescence, Hermann & Cie., Paris, 1946.
- 6) Dr.Mira K.Jurić, Atomska fizika, Naučna knjiga, Beograd, 1976.
- 7) Julian Schwinger, editor,
Selected Papers on Quantum Electrodynamics, Dover Publications Inc., NewYork, 1958.
- 8) S.E.Friš, A.V.Timorjeva,
Kurs opšte fizike, knjiga III, Zavod za izdavanje udžbenika SR Srbije, Beograd, prevod sa ruskog jezika, 1962.
- 9) I.V.Savelyev, Physics, A General Course, Mir Publishers, Moscow, English translation, 1981.
- 10) Dr.Ivan Supek, Teorijska fizika i struktura materije, drugi dio, Školska knjiga, Zagreb, 1977,
- 11) Dr.Dragiša M. Ivanović,
Kvantna mehanika, Naučna knjiga, Beograd, 1974.
- 12) Uputstvo za rad sa uredjajem No.6767, firme "Neva".

