

用平面光栅单色仪观测与分析氢光谱和类氢光谱

复旦大学 材料科学系 秋沉沉

摘要: 利用物质辐射的特征光谱分析物质的化学成分和研究物质的结构是光谱分析的基本内容。本实验通过测量谱线的波长,对原子光谱进行研究,旨在了解原子结构和内部电子的运动规律,绘制能级图,观察自旋现象并可以发现同位素。

关键词: 光谱分析 氢光谱 类氢光谱 同位素 能级

Abstract: Using action radiation spectrum to analyse the chemic component and investigate the structure of the substance is the basic content of the spectral analysis. This experiment researches the action spectrum with measuring the wavelength. The aim is to find out the atomic structure and the moving rule of the inside electron, draw the energy levels picture, observe the spin, and find the isotope.

Keywords: spectral analysis, spectrum of hydrogen, hydrogen-like spectrum, isotope, energy levels

1. 引言

1.1 氢光谱

光谱线系的规律与原子结构有着内在的联系。光谱是研究原子结构的一种重要方法。氢原子结构是所有原子中最简单的,便于从实验上和理论上对它进行充分的研究。早在 1853 年,埃格斯特朗就对氢光谱作了精确的测量。100 多年来,对氢光谱和氢原子结构的研究从未间断,它是实验研究和理论研究相互促进的典范。

1885 年,巴尔末根据实验结果得出在可见光区的氢光谱分布规律的经验公式:

$$\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 2^2} \quad B = 3645.6 \text{ \AA} \quad (n \text{ 为大于 } 2 \text{ 的正整数}) \text{ 这组谱线称为巴尔末线系。}$$

1889 年,里德伯首先采用波数来表示光谱,各谱线的波数可以用两个光谱项 T (n) 的差值来表示,即 $T(n) = \frac{R}{n^2}$, $\tilde{\nu} = T(n_1) - T(n_2) \quad R = 4/B \quad n_2$ 为大于 n_1 的正整数。 $n_1=1$ 时,为赖曼线系; $n_1=2$ 时,为巴耳末线系; $n_1=3$ 时,为帕邢线

系； $n_1=4$ 时，为布喇开线系； $n_1=6$ 时，为普丰特线系。

1913 年，玻尔发现里德伯常数不再是一个经验常数，而可以由基本物理常数精确计算得到： $R = \frac{2\pi^2 e^4 m_e}{ch^3}$ 。当电子绕核运动时，核不是固定不动的，而是绕核

与电子的质心运动。因此里德伯常数 R_H 修正为 $R_H = \frac{2\pi^2 e^4}{ch^3} \mu$ ， $\mu = \frac{m_e m}{m_e + m}$ （ m

为核的质量）。因此，可得 $R_\infty = \frac{2\pi^2 e^4 m_e}{ch^3}$ ， $R_H = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m_e}{m_H}}$ 。

1947 年，兰姆和他的学生雷瑟福观察到氢原子的 $2^2P_{1/2}$ 与 $2^2S_{1/2}$ 能级有一个大小为 1057.8MHz 的裂矩。这就是著名的兰姆位移。

1970 年以后，由于射频波谱学及激光技术的发展，使古老的光谱学获得了新生。在氢原子的理论研究方面，里德伯常数的理论计算值的精确度有了很大的提高。

1992 年，里德伯常数的测定值为 $R_\infty = 109737.315683(4 \times 10^{-11})$

1.2 氘光谱（同位素位移）

1896 年，迈克耳逊和莫雷就发现氢的 H_α 线是双线，相距为 0.36cm^{-1} ，后来又 在高分辨率仪器中发现这是三重线。1932 年，尤雷在实验中发现，在氢的 H_α 线的 旁边还有一条谱线，两者仅差 1.79Å 。计算得知，这是氢的同位素，氘的光谱。

$$\frac{m_H}{m_D} = 1/2 \quad R_D = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m_e}{2m_H}} \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m_e}{2m_H}} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

1.3 碱金属原子结构及其光谱

碱金属原子只有一个价电子，价电子在核和内层电子组成的原子实的中心力场中运动和氢原子类似。但价电子处在不同的能量轨道时，与原子实的相互作用是不同的。原子的能量与价电子所处轨道的量子数 n 和 l 都有关。若不考虑电子自旋和轨道运动的相互作用引起的能级分裂，可以把光谱项表示为：

$$T_{nl} = \frac{R_H}{(n^*)^2} = \frac{R_H}{(n - \Delta_l)^2}$$

其中， Δ_l 称为量子缺，并在这里近似认为与 n 无关，只与 l 有关。近似认为 $\Delta_s, \Delta_p, \Delta_d$ 的值分别为 1.35, 0.88, 0.01。

根据选择定则，可将钠原子的线系分为主线系（P 线系， $3S \sim nP, n=3,4,5,\dots$ ），漫线系（D 线系， $3P \sim nD, n=3,4,5,\dots$ ），锐线系（S 线系， $3P \sim nS, n=4,5,6,\dots$ ），基线系（F 线系， $3D \sim nF, n=4,5,6,\dots$ ）。其中，主线系的第一组线为共振线，其余都在紫外区，基线系在红外区，漫线系和锐线系除第一组谱线在近红外区，其余都在可见区。

由于自旋和轨道的相互作用，原子具有附加能量，因此同一个光谱项会分裂为不同能级。其中，S 谱项只有一个能级，是单重能级，其他谱项都为双重能级，且双重能级的间隔随着 n 和 l 的增大而迅速减小。主线系、锐线系各族光谱线均包含双重结构的两个部分，它们双重谱线的强度比分别为为 2: 1 和 1: 2。漫线系、基线系每一组谱线的多重结构中应有三个成分，为复双重线。

2. 实验

本实验采用 WGD---8A 型光谱仪及光电倍增管，对 GY—10 氢氘光源及钠光源分别进行广区和窄区光谱分析，测定谱线的波长，计算量子缺，绘制级图，验证其能级结构。

3. 测量与分析

3.1 氢氘光谱图的观测

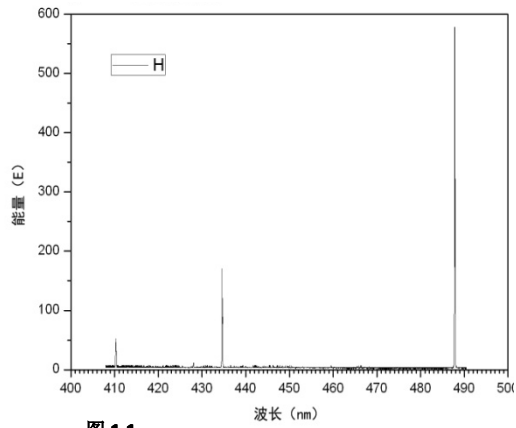


图 1.1

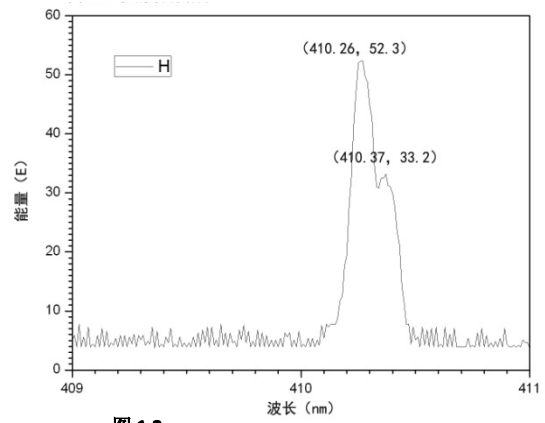


图 1.2

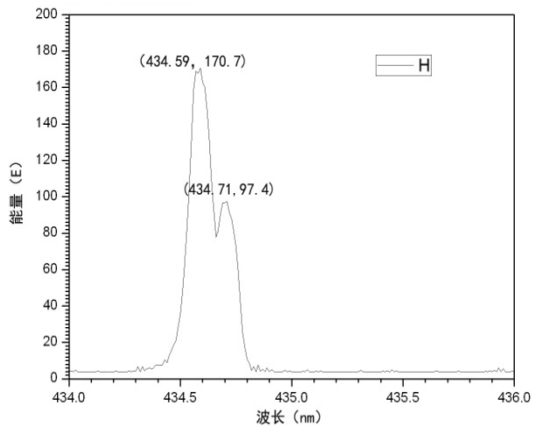


图 1.3

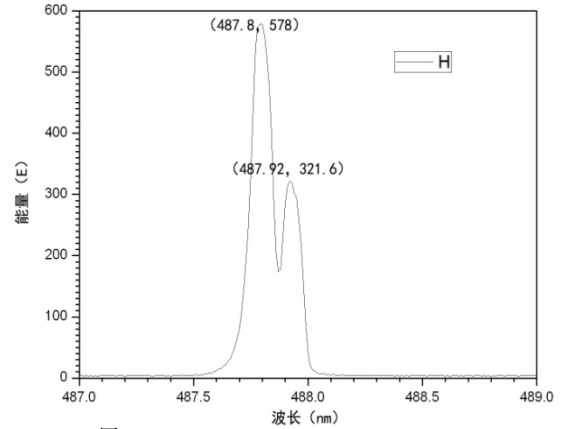


图 1.4

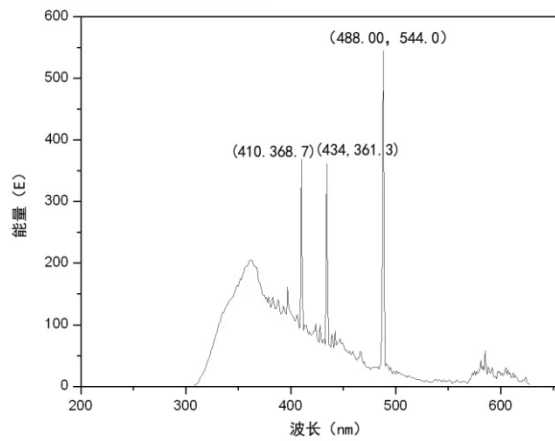


图 1: 氢氫光谱

根据公式 $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_H} = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m_e}{m_H}} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$, 及常数 $R_\infty = 109737.315683(4 \times 10^{-11})$,

$m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$, $m_H = 1.6 \times 10^{-27} \text{ kg}$, 可知巴耳末线系中的 $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, H_\delta, H_\epsilon$ 谱线的

波长分别为 656.1123nm , 486.0091nm , 433.9367nm , 410.0702nm , 396.9074nm ，另外，由于试验仪器限制，只能观测到可见光范围内的谱线，故 H_α 线无法观测，图 1.2, 1.3, 1.4 分别对应 H_δ , H_γ , H_β 谱线，在图 1.5 中可看到 H_ϵ 谱线。由计算可知，氢氘光谱的其他线系中均没有光谱线在可见光区，因此无法观察。从线状光谱中可以肯定氢原子核外电子的能级是分立的。

将图 1.5 与 1.1 比较，发现在 $400\text{nm} \sim 500\text{nm}$ 的范围内，图 1.5 存在着较大的本底，图 1.1 中则没有如此强的本底。这可能是因为在做 1.5 分析时，光缝开得较大，因此，有一些别的光入射造成了如此大的本底，而在测试图 1.1 时，光缝开得较小，除光源外，别的光入射少，对其影响较小。其次，这可能也和光源与光缝的放置位置和氢灯本身有关。

另外，在 $300\text{---}400\text{nm}$ 区存在一个非常宽的峰，这可能是由于很多小峰叠加造成的，这些小峰可能是对应于电子从 $n=2$ 的能级向 $n>7$ 时能级跃迁时所造成的。因为在这个范围内，谱线的波长值非常接近，例如， $n=8,9,10,11$ 时，波长值分别为 388.9nm , 383.5nm , 379.8nm , 377.1nm ，由于仪器分辨率的限制，无法很好地分辨，因此形成了一个较宽的峰，虽然每条谱线的强度不大，但可能在这里发生叠加。

图 1.2, 1.3, 1.4 能清晰地看到氢光谱和氘光谱的分裂。根据公式
$$\nu \frac{1}{\lambda_H} = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m_e}{m_H}} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \frac{1}{\lambda_D} = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m_e}{m_D}} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$
 及谱图中得到的数据，可以得到 m_H / m_e 的值和 R_∞ 的值，验证了里伯德常数以及氘光谱的存在。由此可以推断氘光谱的存在， $m = 3m_H$ ，但可能由于本试验中含氘浓度低于仪器检出限，因此无法测出。

图 1.2, 1.3, 1.4 中的每条谱线都有一定的宽度，有的上面还能清晰地分辨出两个小谱峰，这可能是兰姆位移所造成的。因为 $2^2S_{1/2}$ 与 $2^2P_{1/2}$ 能级是分裂的，因此有这样的宽度。

图 1.1 的纵坐标代表谱线的强度，从中得出， H_β 线强于 H_γ 线强于 H_δ 线，可推断 H_α 线一定更强，说明氢原子发生能级跃迁时，如果电子处于 $n=2$ 的轨道上，则可能性最大的是往 $n=3$ 的轨道上跃迁， n 值越大，可能性越小。

3.2 钠光谱的观测与分析

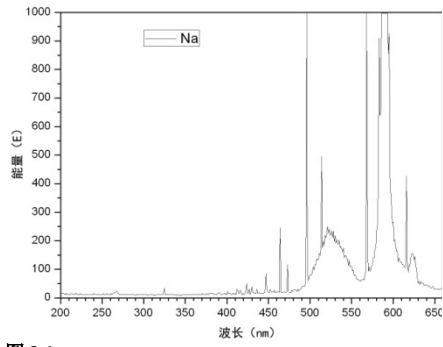


图 2.1

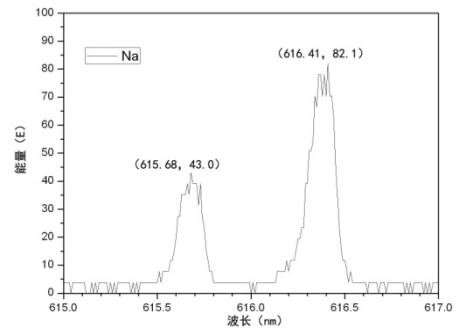


图 2.2

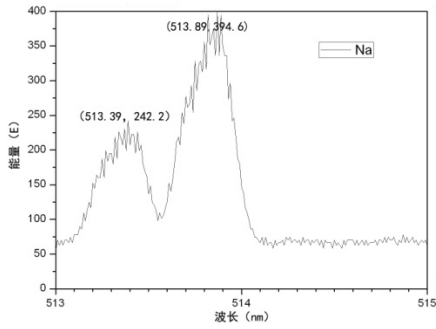


图 2.3

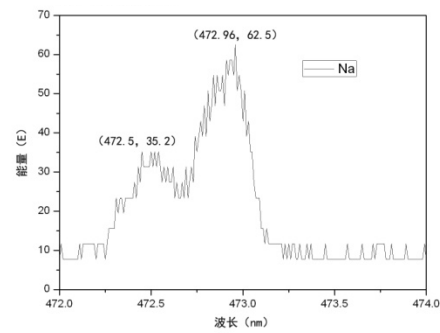


图 2.4

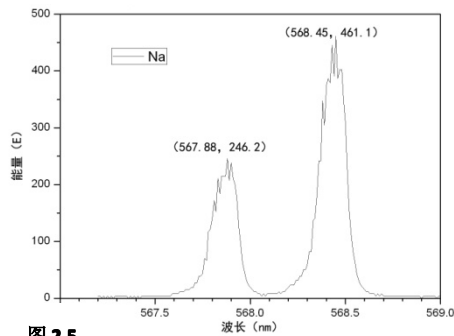


图 2.5

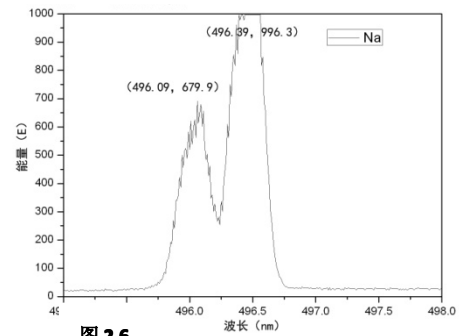


图 2.6

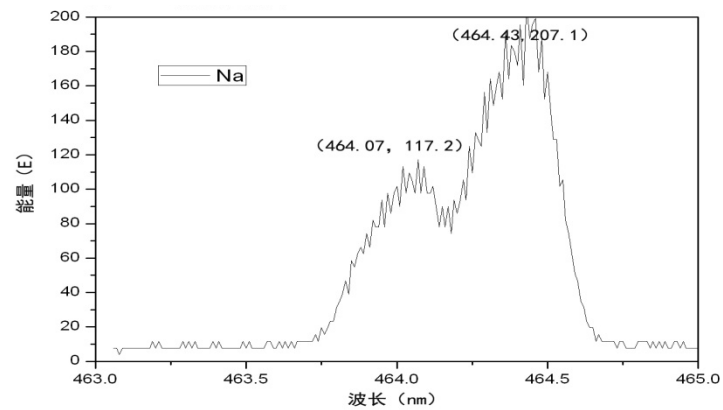


图 2.7

图 2 钠光谱

由图 2.1，验证了钠光谱能级的分立。根据已知氢原子光谱特征及选择定则，可推断出

在 $\lambda = 200\text{nm} \sim 660\text{nm}$ 的范围内，只可能出现以下谱线：主线系的 $3S \sim 3P$, $3S \sim 4P$, $3S \sim 5P$, $3S \sim 6P$, 谱线，波长分别为 $589.894\text{nm}, 330.4365\text{nm}, 285.421\text{nm}, 268.154\text{nm}, 259.5\text{nm} \dots$ 。锐线系的 $5S \sim 3P, 6S \sim 3P, 7S \sim 3P, 8S \sim 3P \dots$ ，波长分别为 $615.5\text{nm}, 514.96\text{nm}, 474.88\text{nm}, 454.32\text{nm} \dots$ 。漫线系的 $4D \sim 3P, 5D \sim 3P, 6D \sim 3P, 7D \sim 3P \dots$ ，波长分别为 $568.34\text{nm}, 497.98\text{nm}, 466.57\text{nm}, 449.48\text{nm} \dots$ 。由图 2.1 可以发现这几处均出现了明显的谱线，证明了钠原子光谱谱线是线状的，并可画出钠原子的能级图。由图中还可得知在 $350\text{nm} \sim 450\text{nm}$ 处出现了一个有众多小峰的能带，可认为这里对应的是锐线系和漫线系中 n 较大的一些状态，可认为是电子被激发到高激发态的谱线，即此时，钠原子已成为了里伯德原子。

由图 2.1 可以看出在 592.52nm 和 594.69nm 处还存在着一一些峰，这可能是由于钠原子发生了两次跃迁所产生的谱线，即先由一个很高的能级发射出谱线后没有回到基态，再次发射后回到基态。

由图 2.2---2.7，可以得出求出量子缺。图 2.2—2.4，对应的分别是锐线系的谱线 $5S \sim 3P, 6S \sim 3P, 7S \sim 3P$ ，根据公式

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{n+1} - \tilde{\nu}_n = \frac{R}{(n - \Delta_l)^2} - \frac{R}{(n + 1 - \Delta_l)^2} = \frac{R}{(m + \alpha)^2} - \frac{R}{(m + 1 + \alpha)^2}; n - \Delta_l = m + \alpha, \text{ 可}$$

知 $\Delta_s = 1.38$ ；图 2.5—2.7，对应的分别是漫线系的谱线 $4D \sim 3P, 5D \sim 3P, 6D \sim 3P$ ，根据公式，可求得 $\Delta_d \approx 0.01$ 。通过量子缺的计算，不仅能确定光谱项的具体位置，还能算出原子实的有效电荷数，并说明了价电子所处轨道的主量子数 n 相同而轨道量子数 l 不同，原子的能级也是不同的，从而证明原子实的存在。

图 2.2 到 2.7 中谱线的分裂证实了轨道与自旋相互作用的存在。由于 P 轨道， d 轨道均可被分裂为两个能级，因此锐线系和主线系的谱线会被分裂为双重线，而漫线系则会被分裂为三条谱线，但因为 D 能级的双重分裂比较小，所以其中有一条谱线的强度比较弱，而且与另一条谱线靠得比较近，无法分辨，因此还是只能看到双重分裂，实验证明了能级的分裂。

根据理论计算，锐线系和漫线系各谱线分裂后，其强度比应为 1: 2。但实际与理论值相差较远，是因为谱线存在自吸和自蚀现象。

4. 结论

实验证明，氢光谱与类氢光谱的谱线均是线状的，说明氢元素和类氢元素的能级是分立的，能级的大小由谱项的主量子数和角量子数共同确定。电子在一定条件下可被激发到高激发态，形成里伯德原子，再辐射放出能量回到低能级状态，所以，谱线的条数很多。另外，存在轨道和自旋的相互作用使能级分裂。通过本实验，可以绘制出准确的能级图并发现同位素。

致谢

复旦大学物理系近代物理实验课程指导老师

参考文献

- 《原子物理学》第三版 杨福家 著 高等教育出版社
《近代物理实验》 清华大学出版社 何元金 马兴坤著