

类氢光谱实验

摘要：碱金属原子最外层的壳层上只有一个容易电离的电子，而内壳层都是满壳层，内部电子和原子核形成原子实，使得碱金属可以当作一种类氢原子。但它的原子实并不严实，是由 Z 个带正电的质子和 $Z-1$ 个带负电的电子组成，在价电子场的作用下，正负电荷的中心不重合，原子实被极化，这样，价电子不仅受到库仑场的作用，还将受到偶极矩的作用。本实验通过对钠光的光谱测量，计算钠原子光谱在玻尔模型下的有效量子数修正。

关键字：里德伯公式 类氢光谱 钠原子光谱 量子缺

一、引言

玻尔模型成功地解释了氢光谱及类氢光谱，而对于碱金属原子而言，其最外层的壳层上只有一个容易电离的电子，而内壳层都是满壳层，由于内部满壳层上的电子很难电离，这些电子绕原子核运动，并与原子核形成原子实。因此碱金属可以当作一种类氢原子。但它的原子实并不严实，是由 Z 个带正电的质子和 $Z-1$ 个带负电的电子组成，在价电子场的作用下，正负电荷的中心不重合，原子实被极化，这样，价电子不仅受到库仑场的作用，还将受到偶极矩的作用。本实验通过对钠光的光谱测量，计算钠原子光谱在玻尔模型下的有效量子数修正，即量子亏损。

二、实验原理

(一)、氢原子光谱

我们知道，里德伯常量

$$R_{\infty} = \frac{1}{2} m_e (\alpha c)^2 \frac{1}{hc} = 1.097373157 \times 10^7 m^{-1}$$

而氢、氘原子中，原子核的质量不是无穷大，当电子绕核运动时，核不能固定不动，而应作两体运动（这里用经典模型近似）。于是，上式给出的里德伯常量表达式中的电子质量 m_e ，就应以折合质量 μ 代替。

$$\text{对 H、D 原子，折合质量分别为} \quad \mu_H = \frac{m_p \cdot m_e}{m_p + m_e}, \quad \mu_D = \frac{(m_p + m_n) \cdot m_e}{(m_p + m_n) + m_e}$$

其中 m_p 、 m_n 、 m_e 分别为质子、中子、电子的质量。

因此对于 H、D 原子，其里德伯常量分别为^①：

$$R_H = \frac{1}{2} \mu_H (\alpha c)^2 \frac{1}{hc} = 1.0967758 \times 10^7 m^{-1}$$

$$R_D = \frac{1}{2} \mu_D (\alpha c)^2 \frac{1}{hc} = 1.0970742 \times 10^7 m^{-1}$$

根据里德伯公式

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

可求得光谱的理论波长。

(二)、类氢原子光谱

光谱线系的规律与原子结构有内在的联系，因此，光谱是研究原子结构的一种重要方法。

^① 杨福家；原子物理学（第三版）；高等教育出版社；2000.7

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。

碱金属原子的最外层的壳层上只有一个容易电离的电子，而内壳层都是满壳层，满壳层上的电子不电离，绕原子核运动，这些电子与原子核形成原子实。因此碱金属属于一种类氢原子，但它有别于氢原子，它的原子实并不严实，是由 Z 个带正电的质子和 $Z-1$ 个带负电的电子组成，在价电子场的作用下，正负电荷的中心不重合，原子实被极化，这样，价电子不仅受到库仑场的作用还将受到偶极矩的作用，类氢原子的能级变为：

$$E_n = -hcR_H \frac{1}{\hat{n}^2}$$

式中 \hat{n} 称为有效量子数。 $\hat{n} = n + \Delta$ ， Δ 称为量子亏损。

对于 Na 原子，原子光谱的 4 个线系可表示为

主线系 $nP \rightarrow 3S, n \geq 3$

$$\nu_n = \frac{R_{Na}}{(3 - \Delta_s)^2} - \frac{R_{Na}}{(n - \Delta_p)^2} \quad (n \geq 3) \quad (1)$$

第 1 辅线系漫线系 $nD \rightarrow 3P, n \geq 3$

$$\nu_n = \frac{R_{Na}}{(3 - \Delta_p)^2} - \frac{R_{Na}}{(n - \Delta_d)^2} \quad (n \geq 3) \quad (2)$$

第 2 辅线系 $nS \rightarrow 3P, n \geq 4$

$$\nu_n = \frac{R_{Na}}{(3 - \Delta_p)^2} - \frac{R_{Na}}{(n - \Delta_s)^2} \quad (n \geq 4) \quad (3)$$

伯格曼线系 $nF \rightarrow 3D, n \geq 3$

$$\nu_n = \frac{R_{Na}}{(3 - \Delta_d)^2} - \frac{R_{Na}}{(n - \Delta_f)^2} \quad (n \geq 4) \quad (4)$$

其中 $R_{Na} = 1.0973731 \times 10^7 m^{-1} = 109737.31 cm^{-1}$ ， n 为主量子数。

三、实验仪器

平面光栅单色仪；氢灯；钠灯；电脑。

四、实验内容及结果

由于单色仪的入射缝和出射缝可能与表示的读数不符，故在正式测量前先给单色仪入射缝、出射缝定标。过程略，定标结果测得入射缝零点在 $X_0 = 0.200mm$ ，测得出射缝零点在 $Y_0 = 0.065mm$ 。旋转方向都是从小到大。（若从大往小调节，由于回程差的关系，略有区别，入射缝零点约在 $0.195mm$ 处，出射缝；零点约在 $0.035mm$ 处）。

（一）、氢氖光谱测量

设置 $d_{in} = d_{out} = 0.05$ ， $V = 750V$

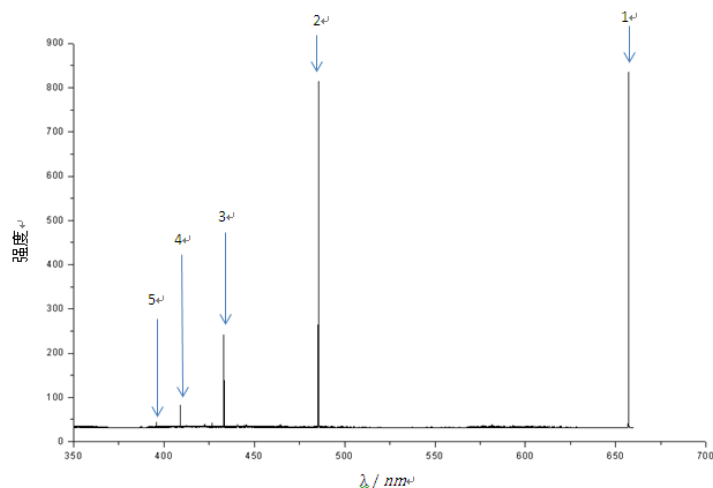


图 1. HD 光谱的细测测量

对测得的 5 条 H 光谱波长与文献参考值比较如下

λ 测量值/nm	657.17	485.66	433.31	409.24	395.95
λ 参考值 ^② /nm	656.285	486.133	434.047	410.174	397.007

采取线性函数对波长进行校准 $y=ax+b$, x 为测量值, y 为校准值。

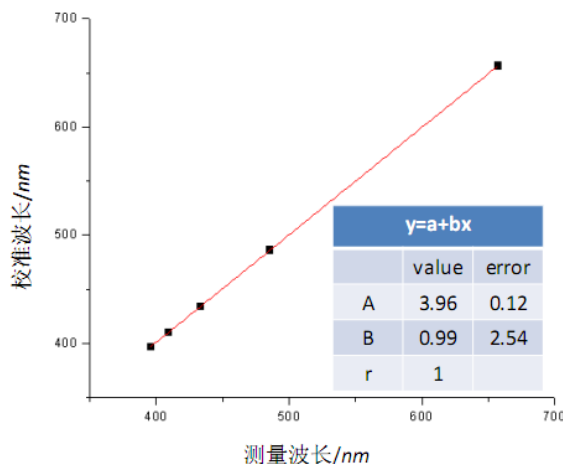


图 2. 氢光谱的线性拟合校准

对于其他谱线系, 其光谱波长范围皆在测量范围以外, 且由于其跃迁概率远小于巴耳末系的几条主要的谱线, 故其谱线强度也会很小, 因而无需考虑。

(二)、Na 光谱测量

保持出射缝与入射缝 $d_{in}=d_{out}=0.05\text{mm}$ 不变, 光电倍增管电压 $V=750\text{V}$ 。测量 Na 光谱 200~660nm, 测量间距 0.1nm。

按照规范的校准方法, 应该按照之前的校准曲线校准 Na 光谱。然而我们的实验仪器测量值的可重复性很低, 即使在不关闭电源的情况下, 相邻两次测量同一光谱所得的值仍有不同, 其偏差范围约为 1nm。这样一来, 不论用何种方法得到的校准公式, 都只对当次实验有效, 而重复测量以后, 就会存在一个新的校准公式。而若我们通过参考文献的标准值校准了 Na 光谱, 便失去了测量的意义。因此既不能通过老的校准公式作波长上的修正, 也不能通过参考文献标准值作修正。由于这个问题, 使得我们只能采取一个不大科学但折中的方法,

^② http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html

即利用已知的 Na 光谱最强的双线（589.00nm 和 589.59nm），将整个图像向右平移 0.60nm 使得该双线对齐，并得到如下图谱。

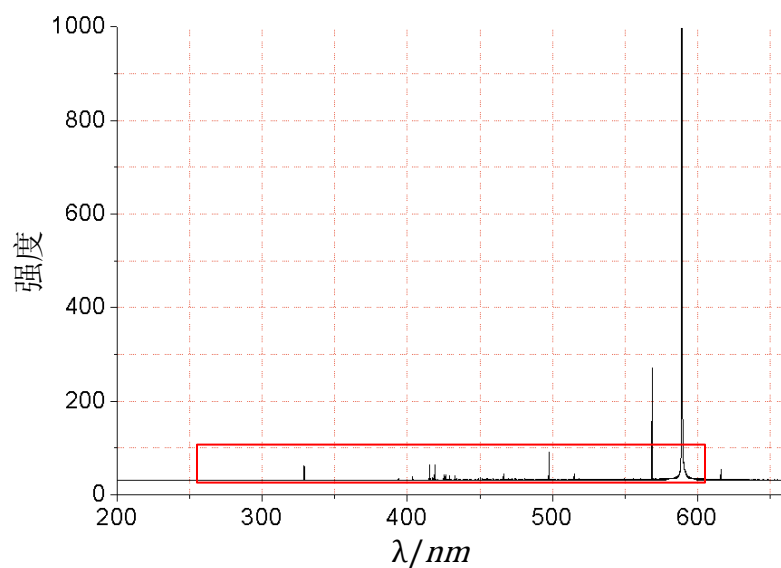


图 3. Na 光谱谱线

将图中红色框放大，得到下图。

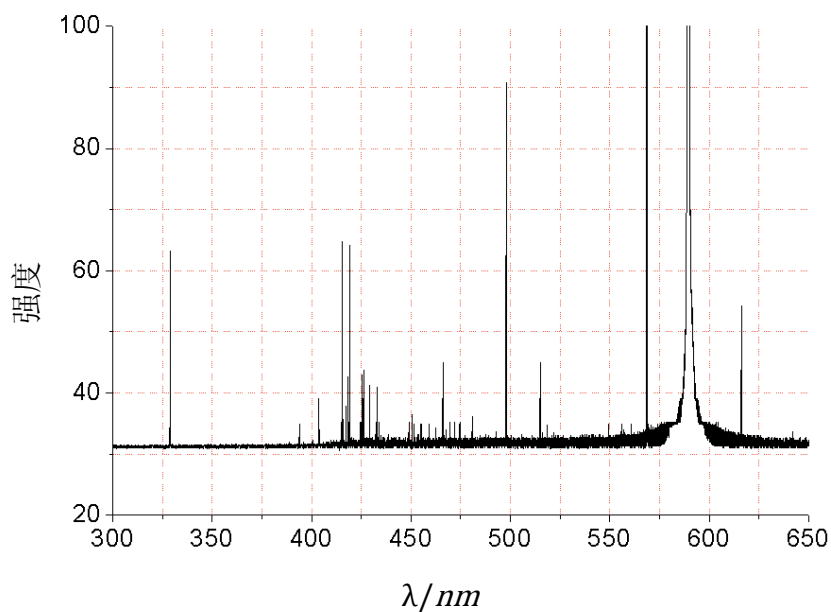


图 4. Na 光谱谱线局部放大图

将其中的双线取平均值，如下表所示

λ_{α}/nm	449.24	466.36	497.94	514.64	568.86	589.61	616.37
λ_{β}/nm	448.92	465.98	497.52	515.11	568.37	589.01	615.78
$\bar{\lambda}/nm$	449.08	466.17	497.73	514.88	568.62	589.31	616.08

再与单线结合, 各个谱线峰所在的波长如下表所示

λ/nm	328.84	415.32	419.28	449.08	466.17	497.73	514.88	568.62	589.31	616.08
ν/cm^{-1}	30409.93	24077.82	23850.41	22267.75	21451.40	20091.21	19422.00	17586.44	16969.00	16231.66

通过查里德伯表^③, 可以通过对应的波数(或波长)找到每条谱线所对应的跃迁能级。

	n	3	4	5	6	7	8
nP→3S	ν/cm^{-1}	16952.2	30263.0	35036.0	37292.0	38536.0	39294.2
	λ/nm	589.9	330.4	285.4	268.2	259.5	254.5
nS→3P	ν/cm^{-1}		8786.2	16246.9	19419.0	21057.8	22010.8
	λ/nm		1138.1	615.5	515.0	474.9	454.3
nD→3P	ν/cm^{-1}	12218.3	17595.2	20081.1	21432.9	22247.7	22772.6
	λ/nm	818.4	568.3	498.0	466.6	449.5	439.1
nF→3D	ν/cm^{-1}		5415.8	7885.8	9234.7	10043.4	10566.2
	λ/nm		1846.4	1268.1	1082.9	995.7	946.4

经过详细对照和比较, 可以得到实验测量的谱线与跃迁能级之间的如下对应关系。

λ/nm	328.84	449.08	466.17	497.73	514.88	568.62	589.31	616.08
ν/cm^{-1}	30409.93	22267.75	21451.4	20091.21	19422	17586.44	16969	16231.66
跃迁能级	4P→3S	7D→3P	6D→3P	5D→3P	6S→3P	4D→3P	3P→3S	5S→3P

实验原理中的式子(1)~(4)假定了轨道运动状态相同的相邻两个能级的量子亏损相等。严格说来, 量子亏损既与辅量子数 l 有关, 也与主量子数 n 有关, 但随后者的变化一般很小。因此在这里认为 Δ 值仅与轨道角动量子数有关而与 n 无关。

为了求 Δ_s , 根据(3)式, 利用 2 条测得的 nS→3P 的谱线 ($n=5,6$) 可以直接求出。即

$$\frac{R_{\text{Na}}}{(5-\Delta_s)^2} - \frac{R_{\text{Na}}}{(6-\Delta_s)^2} = 19422.00 - 16231.66 = 3190.34 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

解此方程, 舍去不合理的解, 即可得到

$$\Delta_s = 1.36$$

同理, 根据(1)式。利用测得的两条 nP→3S 谱线($n=3,4$)有:

$$\frac{R_{\text{Na}}}{(3-\Delta_p)^2} - \frac{R_{\text{Na}}}{(4-\Delta_p)^2} = 30409.93 - 16969.00 = 13440.93 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

求得

$$\Delta_p = 0.90$$

同理求得

$$\Delta_d = 0.02$$

由于 nD→3P 测量到了 4 条谱线 ($n=4,5,6,7$), 故此处的 Δ_d 是两两相减求平均的结果。由于没有测量到伯格曼线系 nF→3D 的谱线, 因此 Δ_f 无法求出。

可以查到 Δ_s 、 Δ_p 、 Δ_d 的参考值^④分别为 1.35、0.86 和 0.01, 与测量结果很接近。

下图以波数为单位, 按比例画出钠原子能级图, 并与氢能级图比较。可以看出, 氢原子能级由于仅与主量子数 n 有关, 而与 l 无关, 故无需标出跃迁能级的 l 参量。而 Na 原子则需要考虑 l 对能级的影响。

^③ 褚圣麟; 原子物理学; 高等教育出版社; 1979.6.

^④ 同上。

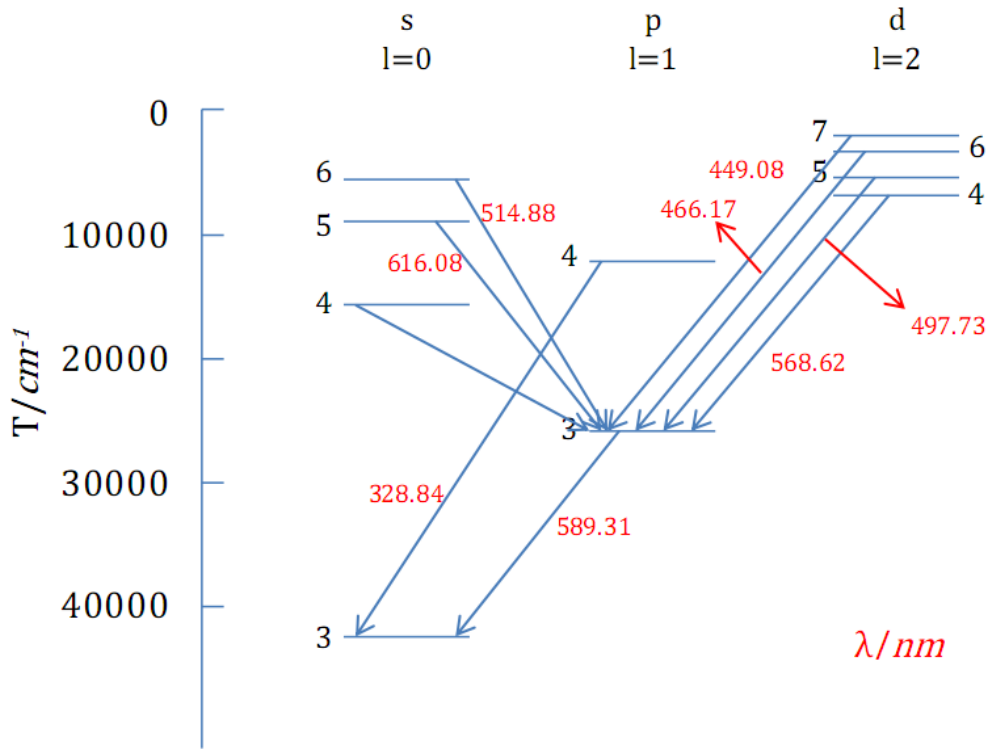


图 5. Na 原子能级图

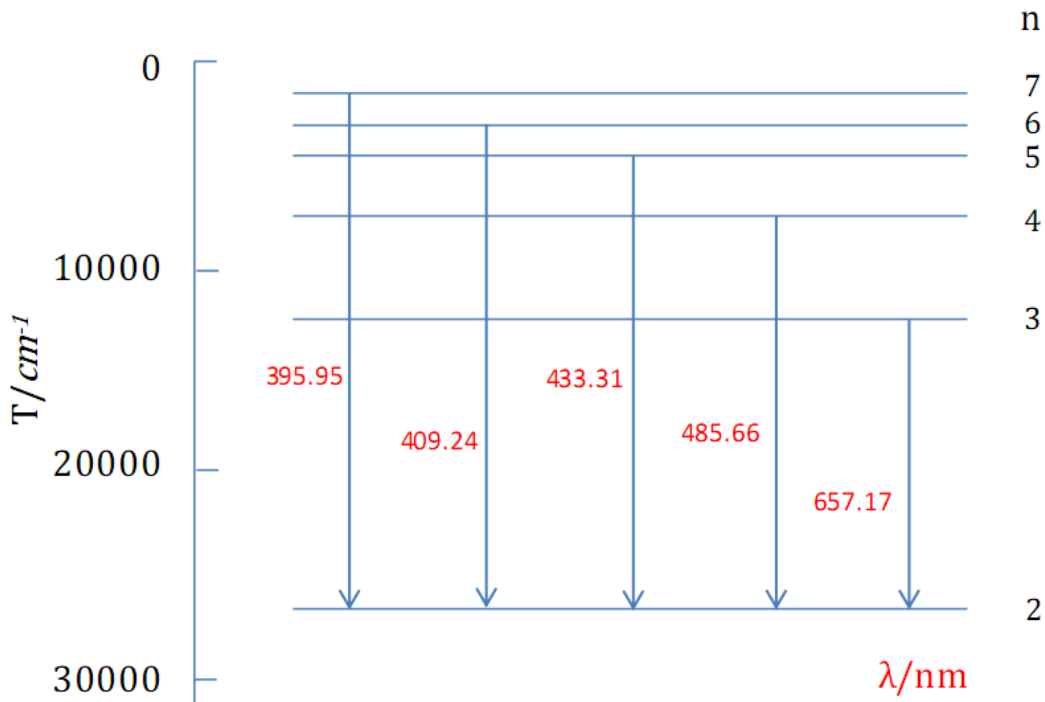


图 6. H 原子能级图

五、小结

1. 本实验成功与否的关键在于光谱测量是否准确，然而很遗憾由于仪器性能的不稳定造成了利用已知光谱线拟合的校准曲线以定标 Na 光谱的想法落空，使得我们只好采取折中的方法对谱线进行了平移校正（这种做法存在逻辑上的缺陷，即用待测数据的参考值校准待

测数据，但不得已只好为之。正确的方法应该如氢光谱中所述，利用 Hg 光谱或氢光谱拟合定标曲线)。幸而从结果来看，仪器的的这种不稳定性仅仅在 1nm 左右浮动，并没有造成过大的误差，使得我们这种做法得以粗略的进行校准。

2. 量子缺的来源。

量子缺损的本质在于碱金属并不是理想的类氢原子。首先它存在原子实的极化。当价电子在原子实外运动时，由于库伦相互作用，原子实中带正电的原子核与带负电的电子的中心会发生微小的位移(如右图所示)，形成原子实的极化。极化造成的电偶极子电场又作用于价电子，使它感受到除库仑场以外的另加的吸引力，引起能量降低。而且在同一 n 值中， l 值较小的轨道是偏心率大的轨道，在一部分的轨道上电子离原子实很近，引起较强的极化，因而对能量的影响大； l 较大的轨道偏心率小，因而电子离开原子实较远，

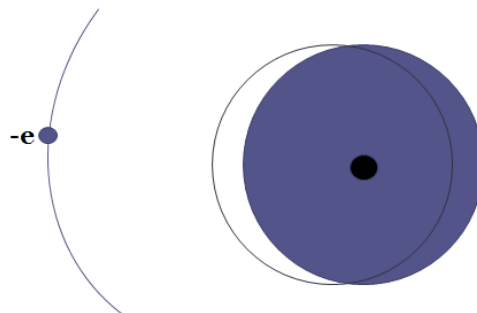


图 7. 原子实的极化

极化弱，故对能量的影响较小。这也解释了 Δ_s 、 Δ_p 、 Δ_d 的值会依次减小。

此外，轨道贯穿也是造成量子缺损一个原因。电子处在原子实外，原子实对它的有效电荷 $Z^*=1$ ，而当最外层电子穿入原子实， $Z^*>1$ 。此时光谱项 $T = \frac{Z^{*2}R}{n^2}$ 改为如下形式

$$T = \frac{R}{\left(\frac{n}{Z^*}\right)^2} = \frac{R}{n^{*2}}$$

$Z^*>1$ ，那么 $n^*=(n/Z^*)<n$ ，说明了有效量子数 n^* 比主量子数小，即存在一个量子缺损。

3. 实际上量子缺损与 n 有一定的关系，然而由于和 l 的影响相比可以忽略不计，因此本实验没有考虑 n 对量子缺的影响，仅认为 Δ 随轨道角动量子数 l 变化。

4. 计算结果与参考值的对比可以发现， Δ_s 与 Δ_p 的实验值和参考值基本吻合。 Δ_d 的计算值与参考值的相对误差最大，原因首先在于 Δ_d 本身就是一个很小的值，与量子数 n 相比几乎可以忽略不计，再加上本身仪器的问题使得测量的波长无法保证很高的准确性，就使得 Δ_d 的相对误差较大。从绝对偏差来看， Δ_s 、 Δ_d 的实验值与参考值都只相差 0.01， Δ_p 也不过相差 0.04，和有效量子数 n^* 相比都是很小的数。这也间接说明了原先的光谱测量修正还是比较准确的。

5. 本实验采用了里德伯表进行数据处理。这是最经典的处理方法。当然也有迭代法、数值计算等等方法也可以计算出量子缺损，但毕竟过于依赖计算机。有关元素光谱的数据资料，请参考美国国家标准与技术研究院原子谱线数据库（参考文献 3）。

【参考文献】

- [1]. 褚圣麟；原子物理学；北京：高等教育出版社，1979
- [2]. 杨福家；原子物理学（第三版）；北京：高等教育出版社；2000.7
- [3]. http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html（美国国家标准与技术研究院原子谱线数据库）