

## 氘氢原子核质量比的测算

江宇

复旦大学材料科学系 08300300047

### Abstract

Hydrogen(H) and deuterium(D) are isotopes. The atomic emission spectrometry(AES) result shows the difference between them. The difference is called "Isotope Shift". According to Bohr's theory, the "Isotope Shift" is caused by the difference of nuclear mass between H&D. This suggests a plan to work out the ratio of  $M_D$  to  $M_H$  by analysing the spectrum. The final result is 1.980:1 with the experimental error of 0.70%. This confirms the existence of deuterium. Finally, some other methods were compared to show how the error was weakened.

### 摘要

实验利用谱线中的同位素位移测定氘、氢原子核质量比。对于氢、氘原子，里德伯常数中的质量要用折合质量表示。因谱线位置可以由折合质量预测，那由谱线位置也可以得到折合质量。利用这一点，实验测得氢氘灯光谱后，利用其同位素位移计算出里德伯常数，进而计算氘、氢核质量比。结果与公认值的误差小于百分之一，从而肯定了氘的存在并且其质量几乎是氢原子的两倍。最后提出不同数据处理方式，说明处理方式对误差消除的作用。

### 关键词

氢原子发射光谱 同位素位移 里德伯常数 折合质量 氘氢核质量比 计算误差消除

### 引言

原子发射光谱法（AES）是研究原子结构的一种重要方法。

里德伯在总结了大量光谱实验数据后，首先采用波数表示光谱。其表示公式中存在一经验常数，称为里德伯常数。1914年玻尔提出此常数可以由基本物理常量计算得到，而对于氢原子，其核质量相对于电子质量不能视为无穷大，需用折合质量表示。1932年尤雷在实验中通过谱线的分开发现了氘的存在，氘的谱线相对氢谱线存在的偏移称为同位素位移。

由于使用里德伯常数可以预测谱线位置，氢原子核和氘原子核具有不同的折合质量，里德伯常数也不同，因此可以通过测量谱线计算氢核与氘核的质量比。

本实验通过氢氘灯光谱的测量，测得其同位素位移，进而测定氘氢核质量比，加深对氢光谱规律和同位素位移的认识。由于近几年各大学将此实验作为近代物理实验教程的重要组成部分，已经有比较成熟的实验方案和数据处理方式。当然应当选择适当的处理方式，本文中使用的数据换方式是，通过实测谱线波长计算氢、氘各自的里德伯常数，一共可分别测得三组，对三组里德伯常数求平均，使用其结果计算氘氢核质量比，避开了测量误差对实验结果的直接影响（误差已在对里德伯常数求平均中得到较好的消除）。

### 原理及过程

本次实验的原理采用原子发射光谱法（AES）测定光谱。AES的原理在于用外界因素如电压、高温等使目标样品原子跃迁至激发态，通过原子的自发跃迁回较低能级而发射的光测定原子光谱。本实验中使用的氢氘灯便是这种原理。

氢原子光谱中，根据不同的自发跃迁目的能级分为莱曼系、巴尔末系、帕邢系、布拉开系和普丰德系。其中，巴尔末系是原子电子从外层跃迁回第二层所发射的光谱系，波长在可见光范围内。根据巴尔末经验公式：

$$\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 2^2}, \quad B = 364.56\text{nm}, \quad n > 2$$

根据里德伯的理论，设常数  $R$ ，则有经验公式：

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$R$  称作里德伯常数。后由玻尔的理论， $R$  可以表示为：

$$R = \frac{2\pi^2 e^4 \mu}{ch^3}$$

$\mu (= \frac{m_e m}{m_e + m})$  称为折合质量，因为根据玻尔的理论，电子绕核

运动时核不是固定不动的，而是与电子一起绕质心运动。根据刚体力学理论，需要使用质心折合质量。但当原子核质量可视为无穷大时，可近似认为电子完全绕核运动，用  $R_\infty$  代表此时的里德伯常数，是不变量，公认值为：

$$R_\infty = \frac{2\pi^2 e^4}{ch^3} = 109737.316 \text{ cm}^{-1}$$

所以，氢原子等小质量原子的里德伯常数要相对于原子核质量视为无穷大的情况做修正：

$$R' = \frac{R_\infty}{1 + m_e/M'}$$

$M'$  是原子的核质量， $m_e$  是电子的质量。

经此修正过的氢原子的里德伯常数为  $R_H$ 。于是，巴尔末线系的谱线对应的波数为：

$$\tilde{\nu}_H = \frac{1}{\lambda_H} = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

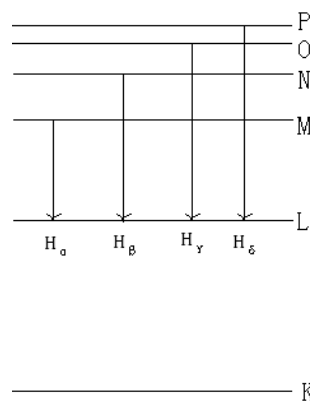
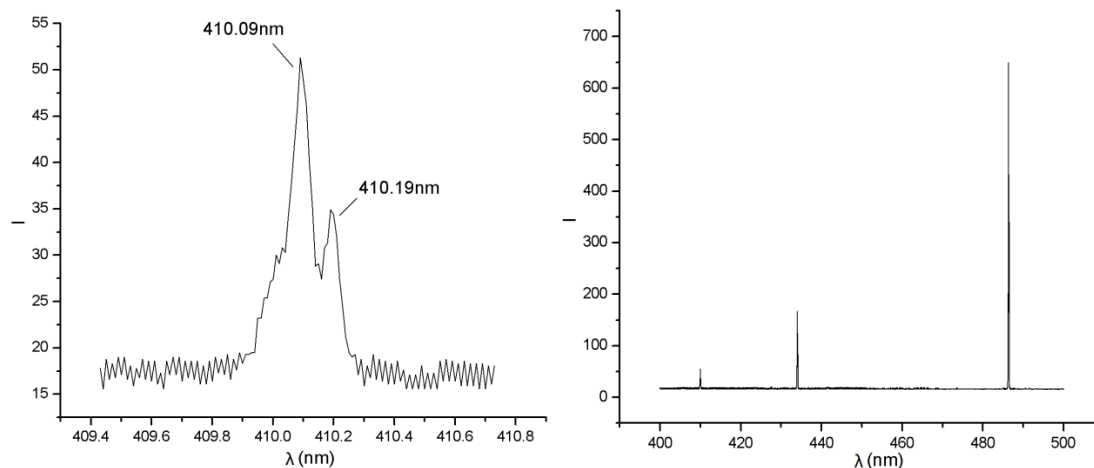
在 1932 年的时候，尤雷在实验中发现的氢谱线旁边还有谱线，靠的很近，他假设这个谱线来源于一种新的原子。带入公式后，发现其谱线差  $\Delta\lambda = |\lambda_H - \lambda_D|$  在质量比为  $M_D/M_H = 2$  时和实验值符合的非常好。肯定了这种氢的同位素氘(D)的存在。

## 实验部分

实验仪器采用 WGD—8 型组合式多功能光栅光谱仪、氢氘灯、汞灯和个人计算机。其中，氢氘灯是经过特殊处理、氘含量非常高的光源，这使得图像中氢、氘的谱线都非常明显。

用汞灯照明入射狭缝，在 200nm-660nm 进行全范围扫描，使用汞的 546.1nm 谱线定标光谱仪。软件中有“波长修正”选项，可以读峰之后，再比对 546.1nm 这个公认值做修正。

用氢氘灯照明入射狭缝，首先寻找 410nm 附近的谱线信号。设置扫描范围为 400nm 至 420nm。经过调整光路、狭缝宽度和光电倍增管电压，得到较好的信号，如下图（左）



氢原子能级图  
(巴尔末线系)

可以看到氢线和氘线已经较好的分开。在此参数设定下，进行一次 400nm 至 500nm 的扫描，可以看到 $H_{\beta}$ 、 $H_{\gamma}$ 、 $H_{\delta}$ 三条谱线，如上图（右）。

利用软件的寻峰功能可以寻得 5 个峰：410.01nm、434.03nm、434.16nm、486.38nm、486.51nm。由于波长最短的两个峰峰高太小，并没有被自动寻峰出来。手动寻峰补充第二个峰为 410.11nm。此外因为图片分辨率的关系，此图中不能看出有 6 个峰，图片只能作为实验结果的直观展示，所以在图中不予以标注数据。

### 结果与讨论

首先要根据氢的理论谱线修正氘谱线的实测值：

由于仪器在不停地运转过程中会存在机械误差，在用汞对仪器定标之后，我们还使用氢谱线的理论值和同位素位移去二次标定实测的氘谱线值。实测同位素位移 ( $\lambda_H - \lambda_D$ ) 的量很小，又是在一次测量中连续测量（可避免光栅转动时的齿轮间隙等机械误差），故其可能存在的误差量极小，此处忽略不计。

由巴尔末公式可以推算出 n 为不同值所对应的谱线波长：

n 值	波长(nm)	名称
4	486.13	$H_{\beta}$
5	434.05	$H_{\gamma}$
6	410.18	$H_{\delta}$

使用此值标定氘谱线，列表如下：

n 值	$\lambda_H$ 理论值(nm)	同位素位移( $\lambda_H - \lambda_D$ )(nm)	定标后的 $\lambda_D$ (nm)
4	486.13	0.13	486.00
5	434.05	0.13	433.92
6	410.18	0.10	410.08

然后求出 $R_H$ 和 $R_D$ ，进而求出 $M_D/M_H$ ：

利用公式可以通过测定 $\lambda_H$ 和 $\lambda_D$ 进而确定 $R_H$ 和 $R_D$ ：

$$R_H = \frac{1}{\lambda_H(1/2^2 - 1/n^2)}, \quad R_D = \frac{1}{\lambda_D(1/2^2 - 1/n^2)}$$

而由于 $R_H$ 和 $R_D$ 是 $M_H$ 和 $M_D$ 的有变量，因此可以通过它们得到 $M_D/M_H$ 的计算值：

$$\frac{M_D}{M_H} = \frac{R_D/R_H}{1 - M_H/m_e(R_D/R_H - 1)} \dots\dots\dots ①$$

这里 $M_H/m_e = 1836.1515$ 是公认值，可以直接作为已知量参与计算。

根据波长由公式算出 $R_H$ 和 $R_D$ 列表如下：

n 值	$\lambda_H$ (nm)	$\lambda_D$ (nm)	$R_H(\times 10^8 m^{-1})$	$R_D(\times 10^8 m^{-1})$
4	486.13	486.00	1.0971002	1.0973937
5	434.05	433.92	1.0970867	1.0974154
6	410.18	410.08	1.0970793	1.0973469

对 $R_H$ 和 $R_D$ 求平均数和不确定度可得：

$$R_H = (1.0970887 \pm 0.0000061) \times 10^8(m^{-1})$$

$$R_D = (1.0973853 \pm 0.0000202) \times 10^8(m^{-1})$$

不确定度相当小，结果令人满意。带入公式①可得

$$M_D/M_H = 1.9860$$

其值与公认值 2.0000 比对可得误差为 0.70%。此结果与传统的结果非常详尽，充分肯定了氘核的存在，并证实其核质量为氢核的两倍。

实验中误差主要来自于谱线的定标和机械误差，只能较准确地测得氘谱线相对氢谱线的位移，并不能在一个较大波长范围内精确定位出氘谱线的绝对位置，因此采用了公认的氢谱线波长和误差较小的同位素位移进行二次定标，取得了不错的效果（误差小于 1%）。

实验中对于公式的推导需要做出以下说明。

由  $R = \frac{R_\infty}{1+m_e/M}$ ,  $R = \frac{1}{\lambda(1/2^2 - 1/n^2)}$  可以推出  $\frac{m_e}{M} = \lambda R_\infty \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) - 1$ 。似乎由此式通过带入不同的原子的波长和 n 值，联立即可直接求得氘氢质量比（消去电子质量）：

$$\frac{M_D}{M_H} = \frac{\lambda_H R_\infty \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) - 1}{\lambda_D R_\infty \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) - 1}$$

似乎较为直接方便。可是运用此式时  $\lambda$  有最小值要求，小于此值时会出现电子原子质量比小于 0 的荒谬情况，从而要求了实验能精确测出  $\lambda$  的绝对位置。实际测量的时候由于定标误差仪器并不能准确测出  $\lambda$  的绝对位置， $\lambda$  并不会“被规定有最小值”，将实测  $\lambda$  带入以上公式计算是不好的，此次的实测值就出现上述荒谬情况。所以我们选择间接计算氘氢质量比，先定出氢和氘各自的里德伯常数，再计算氘氢质量比，避免了对  $\lambda_H$  和  $\lambda_D$  精确测量的直接依赖。另外根据参考资料[3]中的计算方法，再次做计算供参考：

$$\frac{M_D}{M_H} = \frac{\lambda_H \frac{m_e}{M_H}}{\lambda_D - \lambda_H + \lambda_H \frac{m_e}{M_H}}, \quad \frac{m_e}{M_H} = 1/1836.1515$$

计算结果列表如下：

$\lambda_H (nm)$	$\lambda_D (nm)$	$M_D/M_H$
486.13	486.00	1.9657
434.05	433.92	2.2234
410.18	410.08	1.8112

对三组  $M_D/M_H$  求平均可得  $M_D/M_H = 2.0946 \pm 0.2382$ ，误差为 4.7%。虽然误差达到了允许范围内，但较大地超过本文所使用的方法，而且三组  $M_D/M_H$  的分布较为离散，不确定度较大。原因在于公式中单独存在  $\lambda_H$  和  $\lambda_D$  因子，依赖于对其的精确测量，可见选择合适的数学处理办法对于物理实验的重要性。

实验到此结束。

## 结束语

本次实验成功观察到了氢氘灯光谱中存在的同位素位移，并计算了氘氢核的质量比。与公认值比对后，误差小于百分之一。肯定了传统理论。对于此实验的计算过程需要选择合适的计算方法，否则误差会有非常大的变动。所以数据处理时选择避免误差的计算方法，避免直接用依赖测量值精度的公式，对实验结论是非常重要的。

## 致谢

感谢近代物理实验课程 B9 实验小组成员李潇同学的智慧思考和辛勤付出！

感谢材料科学系方阳福同学对误差消除方法提供的建设性建议！

感谢复旦大学物理教学实验中心马世红老师对实验的进行提供了耐心的指导！

感谢复旦大学物理教学实验中心对本实验提供技术支持！

感谢所有近代物理实验课上同学们的相互关心和指导！

## 参考资料

- [1] 戴道宣/戴乐山：《近代物理实验（第二版）》，北京，高等教育出版社
- [2] 复旦大学材料科学系：《材料分析（一）》，复旦大学《电子材料分析》课程自编教材
- [3] 佚名：《氢氘光谱实验》，<http://wenku.baidu.com/view/b7801af67c1cfad6195fa76c.html>
- [4] 常鑫：《氢原子光谱》，百度文库，《大学物理实验报告》文辑
- [5] 凌朋：《氢氘原子光谱》，百度文库，《大学物理实验报告》文辑