

Hg5461 谱线超精细结构分析

李 壮 (复旦大学 物理系, 上海 200433)

摘要: For the 546.1nm Hg spectra, the theoretical results of the magnetic dipole and electric quadrupole of the atomic hyperfine structure are calculated, compared with the experimental results. And combined with the relative intensity of spectra, the hyperfine structure is analyzed.

关键词 Hg5461 谱线 超精细结构 超精细作用常数 光谱强度

引言 电子的自旋产生了光谱的精细结构。原子核理论认为原子核有一定的几何大小, 电荷有一个分布 (电四极矩), 它还有自旋角动量 I 和磁矩 μ 。这些性质都会对电子的运动产生影响, 从而使原子光谱进一步分裂, 其分裂程度比精细结构还要小, 故称之为超精细结构, 它的起因称之为超精细相互作用。超精细相互作用引起原子能级变化的数量级在 10^{-3} —— 1cm^{-1} 范围, 比精细结构小三个数量级[1]。

由于同一元素的不同同位素具有不同的核质量和电荷分布, 因而也引起源自光谱的微小位移, 称之为同位素移位, 它的数量级与超精细作用在同一范围。

理论分析

磁偶极超精细相互作用

知道了电子运动的波函数, 写出其磁偶极相互作用能量的表达式, 就可用求算符平均值的办法计算超精细相互作用能量分裂的一般表达式:

$$\Delta E_m = \frac{1}{2}AK \quad (1)$$

式中 $K=F(F+1)-J(J+1)-I(I+1)$, A 称为磁超精细相互作用常数, 它决定磁超精细结构中能级分裂的大小。(1)式决定了超精细结构的一些性质:

- 1) 超精细结构的能级主要由原子体系 (包括电子和原子核) 的总角动量量子数 F 来描述。由角动量合成规则有 $F=I+J$, 当 $I \leq J$ 时, 有 $2I+1$ 个 F 值, 当 $J \geq I$ 时, 有 $2J+1$ 个 F 值, 换言之, F 值的个数主要由 J 和 I 中较小的一个决定。
- 2) 超精细相互作用常数 A 是能级分裂大小的量度, 各超精细能级之间的间距服从朗德间隔规则: $\Delta E(F) - \Delta E(F-1) = AF$ 。

电四极矩超精细相互作用

电性的超精细结构主要是电四极矩的相互作用, 核电四极矩在核电子云存在电场梯度的情况下, 将会产生电四极矩超精细相互作用, 从而引起一个附加的相互作用能量, 使能级发生分裂。

量子力学计算表明, 电四极矩相互作用引起的能级移动为

$$\Delta E_q = B^2 \frac{3K(K+1) - 2I(I+1)J(J+1)}{4I(2I-1)J(2J-1)} \quad (2)$$

式中 B 称为电四极矩超精细相互作用常数, 表示电四极超精细相互作用的大小。在下列情况下不存在电四极矩相互作用:

- 1) 原子电子为 S 态, 即总轨道角动量 $L=0$, 此时波函数球对称分布, 在原子核外的电场梯度为零, $B=0$
- 2) 原子核角动量 $I=0$ 或 $1/2$, 核电四极矩为 0
- 3) 原子的电子总角动量 $J=0$ 或 $1/2$ 时, 电子波函数仍为球对称, 在原子核处产生的电场梯度为零

对于以上三种情况, 电四极矩的相互作用等于零, 原子内只存在磁偶极相互作用, 但一

一般情况下，原子电子和原子核之间总是同时存在磁偶极和电四极矩超精细结构相互作用，将(1)式和(2)式合并，得到总的能级移动为：

$$\Delta E = \frac{1}{2}AK + B \frac{3K(K+1) - 2I(I+1)J(J+1)}{4I(2I-1)J(2J-1)} \quad (3)$$

Hg 的超精细结构

由于同一种元素的不同同位素有相同数目和相同排列的核外电子，因此它们的光谱结构粗略的看起来是相同的，但由于核内的中子数不同，导致光谱线存在微小的位移，一般认为同位素位移主要是由原子核的质量效应和体积效应引起的。同时，当同位素的核自旋 $I=0$ 时，这种同位素位移线没有超精细结构，当核自旋不为零时，同位素位移线还要分裂成超精细结构。

天然 Hg 含有 7 种同位素[2]，除 ^{196}Hg 外，其他同位素丰度都很大，见下表：

表 1 Hg 的 7 种同位素及其丰度

质量数	196	198	199	200	201	202	204
丰度/%	0.146	10.02	16.84	23.13	13.22	29.8	6.85

其中质量数为偶数的同位素核自旋 $I=0$ ，没有超精细结构，只有同位素位移。谱线的超精细结构由 ^{199}Hg 和 ^{201}Hg 产生。已知 Hg5461 谱线是 $6s7s^3S_1 \rightarrow 6s6p^3P_2$ 能级跃迁产生的， ^{199}Hg 和 ^{201}Hg 的基态核自旋分别为 $1/2$ 和 $3/2$ ，按照磁超精细结构角动量合成规则，做出 Hg5461 谱线 $6s7s^3S_1 \rightarrow 6s6p^3P_2$ 同位素超精细能级图，图中能级间距为理论值[3]，如图 1 所示：

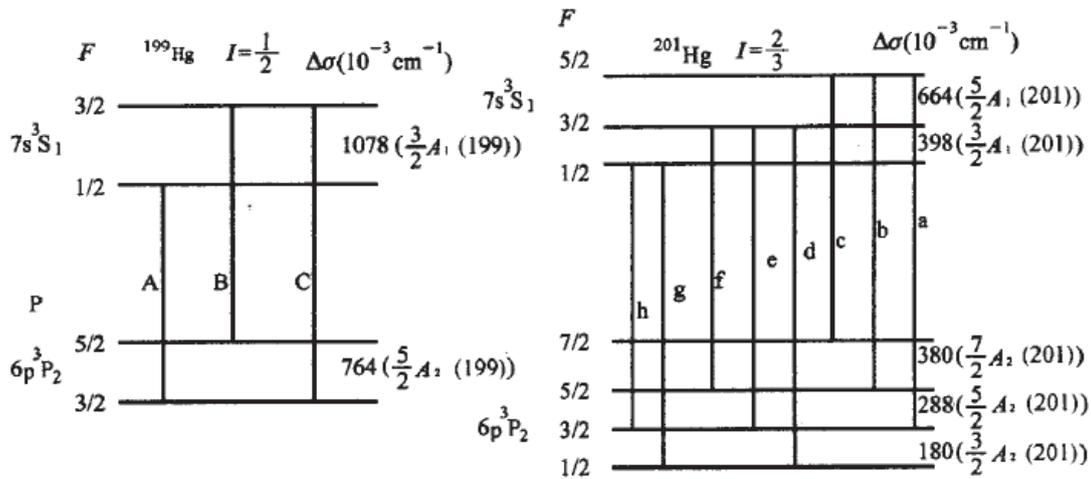


图 1 Hg 的同位素超精细结构能级间距理论值

考虑电四极超精细结构，由于 ^{199}Hg 核自旋 $I=1/2$ ，按照电四极矩作用的判断规则 2，其核电四极矩相互作用为零，故其超精细结构只有磁偶极矩相互作用，由朗德间隔法有：

$$^{199}\text{Hg} \text{ 上能级 } F = \frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2} \quad \Delta E(F=\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}) = \frac{3}{2} A_1(199) \quad (4)$$

$$^{199}\text{Hg} \text{ 下能级 } F = \frac{5}{2} \rightarrow \frac{3}{2} \quad \Delta E(F=\frac{5}{2} \rightarrow \frac{3}{2}) = \frac{5}{2} A_2(199) \quad (5)$$

^{201}Hg 核自旋 $I=3/2$ ，电四极矩作用不为零，但上能级为 $6s7s^3S_1$ ，原子电子为 s 态，按照判断规则 1，上能级也没有电四极矩相互作用，其能级间隔表达式为：

$$^{201}\text{Hg} \text{ 上能级 } F = \frac{5}{2} \rightarrow \frac{3}{2} \quad \Delta E(F=\frac{5}{2} \rightarrow \frac{3}{2}) = \frac{5}{2} A_1(201) \quad (6)$$

$$^{201}\text{Hg} \text{ 上能级 } F = \frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2} \quad \Delta E(F=\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}) = \frac{3}{2} A_1(201) \quad (7)$$

^{201}Hg 下能级为 $6s6p^3P_2$, 同时具有磁偶极矩和电四极矩作用, 根据该能级的 F,I,J 值, 求出 ΔE_q 表达式变量 $\frac{3K(K+1)-2I(I+1)J(J+1)}{4I(2I-1)J(2J-1)}$ 的值, 进而表示出电四极矩作用大小, 写出分裂能级方程:

$$^{201}\text{Hg} \text{下能级 } F = \frac{7}{2} \rightarrow \frac{5}{2} \quad \Delta E(F=\frac{7}{2} \rightarrow \frac{5}{2}) = \frac{7}{2} A_2(201) - \frac{3}{8} B_2(201) \quad (8)$$

$$^{201}\text{Hg} \text{下能级 } F = \frac{5}{2} \rightarrow \frac{3}{2} \quad \Delta E(F=\frac{5}{2} \rightarrow \frac{3}{2}) = \frac{5}{2} A_2(201) - \frac{5}{8} B_2(201) \quad (9)$$

$$^{201}\text{Hg} \text{下能级 } F = \frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2} \quad \Delta E(F=\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}) = \frac{3}{2} A_2(201) + \frac{7}{8} B_2(201) \quad (10)$$

用能级图表示见图 2[3]:

按照图 1 中能级间距的理论值, 将 ΔE 值分别代入 7 个分裂能级方程, 求出 ^{199}Hg 上能级磁超精细相互作用常数 $A_1(199)$, 下能级磁超精细相互作用常数 $A_2(199)$, ^{201}Hg 上能级磁超精细相互作用常数 $A_1(201)$, 下能级磁超精细相互作用常数 $A_2(201)$, 下能级电四极矩超精细相互作用常数 $B_2(201)$ 。如下表:

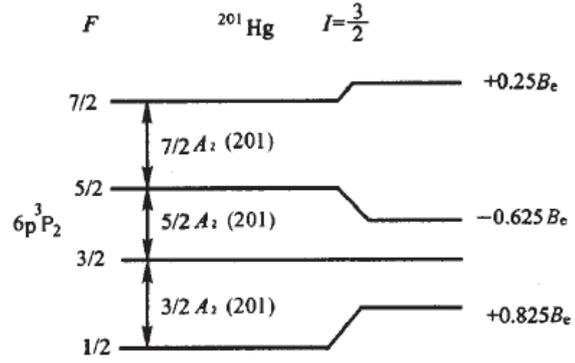


图 2 ^{201}Hg 下能级 $6p^3P_2$ 超精细结构

表 2 ^{199}Hg 和 ^{201}Hg 超精细相互作用相关常数理论值

	F -> F-1	A/cm ⁻¹	B/cm ⁻¹	
^{199}Hg	上能级 $F = \frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$	$A_1(199)=0.719$	0	
	下能级 $F = \frac{5}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	$A_2(199)=0.306$		
^{201}Hg	上能级 $F = \frac{5}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	$A_1(201)=-0.266$		
	上能级 $F = \frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$			
	下能级 $F = \frac{7}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$	$A_2(201)=-0.122$		$B_2(201)=0.145$
	下能级 $F = \frac{5}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$			
	下能级 $F = \frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$			

多重谱线的强度[2]

精细结构多重谱线的强度定则如下:

1) 由一个共同的初始能级产生的所有重线的强度总和, 正比于初始能级的量子权重 $2F+1$

2) 具有共同终止能级的所有重线强度和, 正比于终止能级的量子权重。

根据此定则绘制出了光谱线的相对强度表, 按照超精细结构的 F,I,J 值, 查阅表[2] 得到 ^{199}Hg 和 ^{201}Hg 所有跃迁谱线强度比如下:

$$^{199}\text{Hg}: A:B:C=55.6:100:11.1$$

$$^{201}\text{Hg}: a:b:c:d:e:f:g:h=2.5:22.5:100:20.8:26.7:52.5:20.8:20.8$$

实验装置和实验方法

图 3 Hg 的 5461 谱线

本实验采用的是气压扫描式 Zeeman 效应实验装置，其中 F-P 标准具的镜面距离 $t=1.998\text{mm}$ ，采用改变气压进而改变标准具内气体折射率的办法进行扫描，对于气压图谱，存在着受精细度影响的峰的展宽现象，在一定程度上会影响实验结果。

实验结果和分析

由上一节中的气压扫描式 Zeeman 效应实验装置得到图 3:

采样时间 200s，采样间隔 5ms

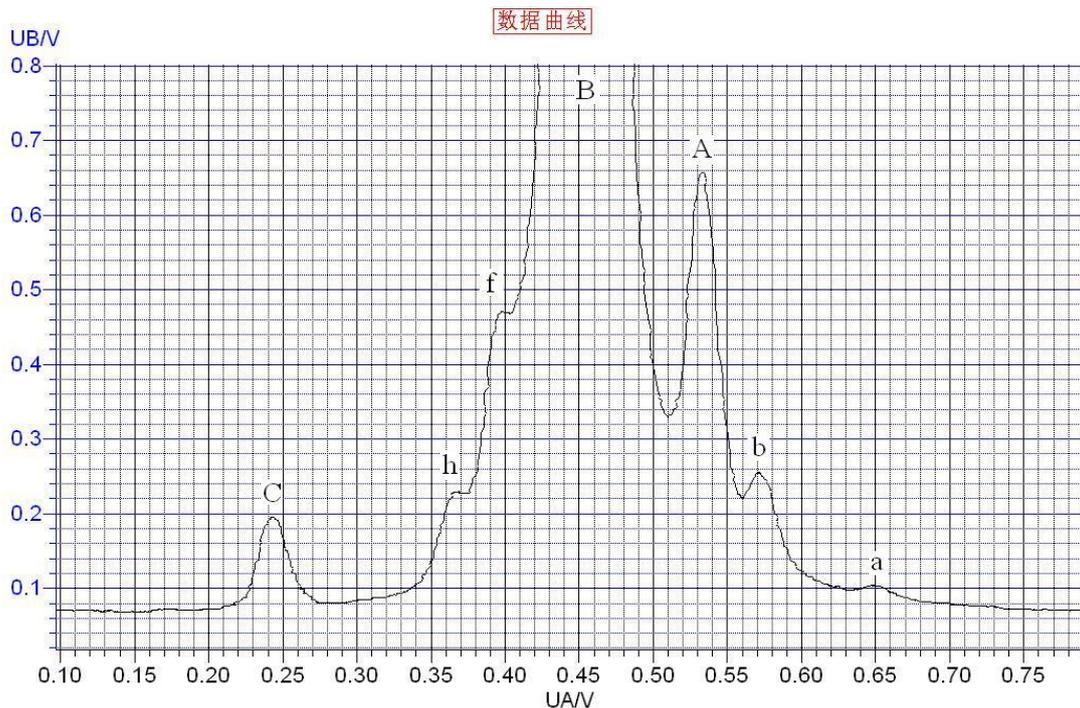
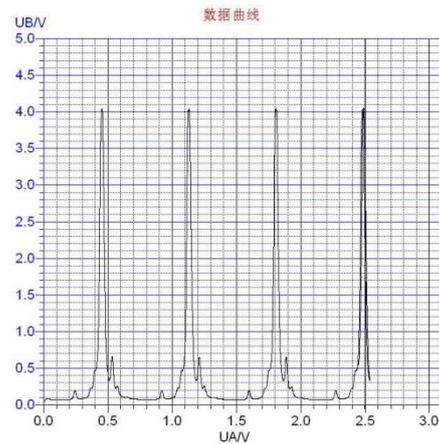


图 4 为 Hg5461 谱线图关键部分放大图，从中可清晰的分辨出 C,h,f,A,b,a 六条来自同位素超精细结构的谱线。实验所用 F-P 标准具间距 $t=0.1998\text{cm}$ ，自由光谱范围波数 $\sigma=1/(2t)=2.5\text{c m}^{-1}$ ，按比例计算，以 B 线为标准，测量各个谱线到 B 的波数差，。谱线强度以 a 峰为标准，各谱线垂直方向最高点坐标按比例计算，得到表 3:

表 3 Hg5461 谱线

	C	h	f	B	A	b	a
$\square\sigma/10^{-3}\text{c mc m}^{-1}$	777	328	217	0	-295	-441	-720
相对强度 I	3.54	4.48	11.21	110.46	16.26	5.21	1

计算出谱线波数差，代入(4)-(10)式计算出¹⁹⁹Hg和²⁰¹Hg超精细相互作用相关常数的实验值。由于实验中能分辨出的弱谱线只有 C,h,f,B,A,b,a，由图 1 可知，所能求出的只有 $A_1(199)A_2(199)A_1(201)$ 的实验值，而实验所能求出的²⁰¹Hg的下能级间距只有 $F=5/2 \rightarrow 3/2$ ，只能建立一个二元一次方程，无法求出两个未知数的值，故对 $A_2(201)$ 和 $B_2(201)$ 值不做讨论。

表 4 ^{199}Hg 和 ^{201}Hg 超精细相互作用相关常数 A 实验值与理论值对比

	能级	理论值/ cm^{-1}	实验值/ cm^{-1}	误差/%
^{199}Hg	上能级	0.719	0.715	0.56
	下能级	0.306	0.311	1.6
^{201}Hg	上能级	-0.266	-0.263	1.1
	下能级	-0.112	/	/

计算 ^{199}Hg 能级谱线强度，以最弱峰 C 峰强度值为 1，其他各峰按比例求值，对比如下：

理论值：B: A: C=100:55.6:11.1=9:5:1

实验值：B: A: C=110.46:16.26:3.54=31:5:1

对于 ^{201}Hg ，以能分辨出的 a,b,h,f 谱线中最强峰 f 峰强度为 100，其他各峰按比例求值，对比如下：

理论值：f:b:h:a=52.5:22.5:20.8:2.5=100:42.9:39.6:4.8

实验值：f:b:h:a=11.21:5.21:4.48:1=100:46.5:39.9:9.0

由谱线强度值的对比可发现，多数谱线的实验值与理论值符合的很好，但谱线 B 和 a 的偏差远远大于实验可能的误差范围。考虑到与电磁相互作用同量级的同位素位移可判断，没有超精细结构的 Hg198, 200, 202, 204 的四条同位素位移谱与 Hg199 的 B 谱共同构成了实验中的 B 峰，使得其强度大大增强，同时也使 B 峰展宽。而 a 峰是实验中所能分辨出的强度最小的峰，按照实验装置和实验方法中的说明，气压扫描的图谱存在着受精细度影响的峰的展宽现象，所以 a 峰的强度受到了其他峰展宽部分的影响，又因为 a 峰本身的强度太低，导致 a 峰强度值的相对误差很大。

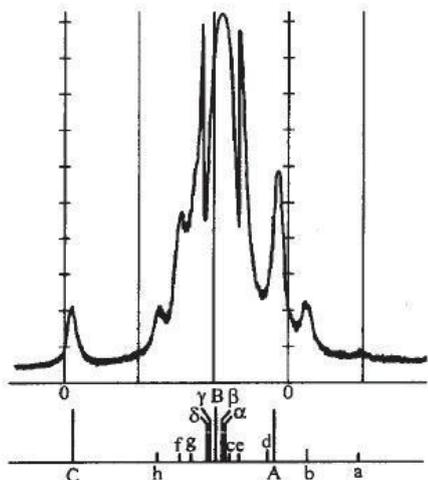


图 5 Hg 的 546.1 nm 汞绿线(其中核超精细结构已分开)实验谱线的光电记录谱

图 6[4]为 MIT 光谱实验室采用 95ft Czerny-Turner 系统上 Harrison 光栅的第 10 衍射得到的 Hg5461 实验谱线的光电记录谱，谱线的中央部分按 1/3 衰减记录，Hg198, 200, 202, 204 同位素核自旋为零，每个同位素只发出单线 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 。

由于仪器的限制，我们的实验中只分辨出了 C,h,f,A,b,a 六条同位素谱线，同位素位移峰 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 与 B 线共同构成了主峰，而 c,e,g 由于离主峰过近没有分辨出，d 峰在 A 峰附近，且强度很小，同样未能分辨出。

结论

实验中由 Hg5461 谱线的精细结构图，得出了 ^{199}Hg 和 ^{201}Hg 超精细作用常数值，与理论值符合较好。同时结合谱线强度，对实验得到的谱线图的构成进行了讨论，

明确了 Hg5461 谱线中的同位素位移和电磁超精细结构的影响。

参考文献

- [1]杨福家 原子物理学 第三版 高等教育出版社 2000 年 p376-390
- [2]林美荣 张包铮 原子光谱学导论 科学出版社 1990 年 p161-163 139-144 附录 V
- [3]陈星 潘正权 Hg 绿谱线超精细结构分析及相互作用常数计算 大学物理 2006.6
- [4]Steinfeld J I. An Introduction Modern Molecular Spectroscopy. Harper & Row Publishers, Massachusetts Institute of Technology, 1974 p63