

Hg 同位素对光谱影响的分析

侯婕 07300190086

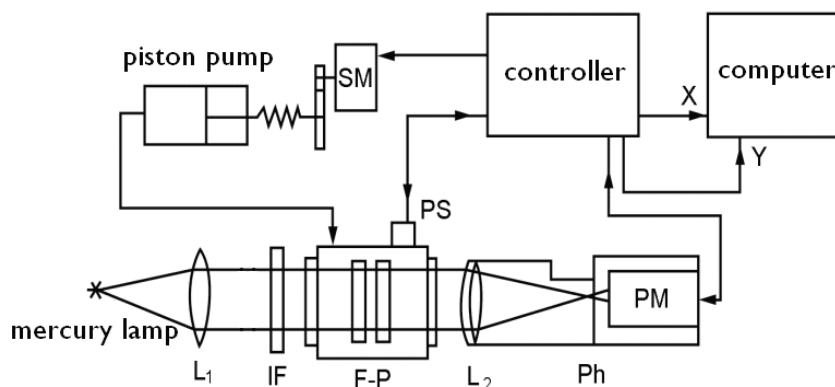
Abstract: Mercury spectrum can be plotted through the process of interference of light (546.07nm) from mercury lamp in the Fabry-Parot etalon. To explain the appearance of "small peaks" around the main peak in the spectrum, I use the theory of isotope shift and hyperfine splitting and calculate the wavelength movement theoretically, which is consistent with the experiment data.

关键词: Hg 灯光谱 F-P 标准具 同位素位移 超精细结构

引言

Hg 灯是实验中经常应用的光源，在探测 Hg 546.07nm 谱线的过程中发现很多“未知小峰”。Hg 在自然界中同位素含量丰富，而不同的原子质量对原子特征谱线的波长有影响。此外，量子力学阐述了原子的超精细结构会使原子光谱产生多线结构。抓住这两个关键因素，可以帮助找出 Hg 灯光谱中各个“未知小峰”的来源，进而充实对 Hg 灯光谱的认识。

光谱扫描原理



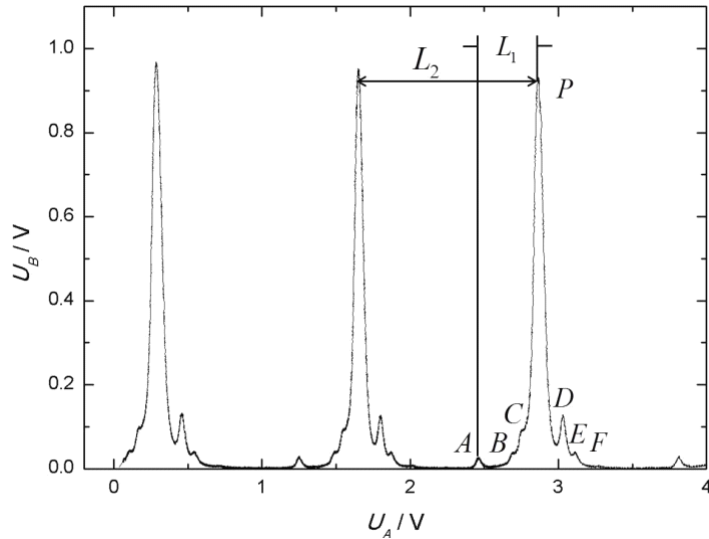
L₁—聚光透镜 IF—干涉滤光片 F-P—气压扫描标准具 L₂—成像透镜
Ph—焦面小孔光阑 PM—光电倍增管 SM—步进电机 PS—气压传感器

从 Hg 灯发出的光经过聚焦和滤光后剩下 546.07nm 的光进入射到 F-P 标准具内发生干涉，光程差为 $\Delta = 2nt \cos\theta$ ，它包含 3 个变量：气体折射率 n 、镜面间距 t 以及光束入射角 θ ，选择固定 t 和 θ ，利用活塞泵改变 F-P 腔内气压进来线性改变折射率 n ，从而使计算机接收到的反应出射光强的信号随着 n 的变化不断改变所以扫描到的光谱是一张反应光强与光程差关系的图谱。

要保证 t 恒定，就要调节 F-P 标准具两镜面的平行度，使它们尽可能的平行。平行度越高，扫出的图谱的峰的细度越高，精细度越好。

实验及理论部分

1. 无磁场条件下的 Hg 灯能谱图



图谱中每个峰族包含 7 个峰，周期性的在图谱中出现。其中 P 峰强度最大，对应着 Hg 的 546.07nm ($7^3S_2 \rightarrow 6^3P_2$) 跃迁谱线，其余 6 个小峰随着主峰 P(546.07nm) 在图谱上重复出现了三次，周期以及强度都很稳定，因此是噪声的可能被排除。以 P 主峰 (546.07nm) 为参考位，我们可以计算出 A-F 6 个峰相应的波长以及与主峰的波数差。

设干涉级数是 m ，于是有 $m\lambda_1 = 2n_1t$ ， $m\lambda_2 = 2n_2t$ 其中 λ_1 是主峰 P 的波长 (546.07nm)，

λ_2 是第三峰族任意小峰的波长； n_1 和 n_2 分别是 λ_1 和 λ_2 相应的折射率。于是有

$$L_1 \propto 2(n_1 - n_2)t = m(\lambda_1 - \lambda_2)$$

又因为 $L_2 \propto [m\lambda_1 - (m-1)\lambda_1] = \lambda_1$ ，并且 $2n_1t = m\lambda_1$ ，于是得到

$$\frac{L_1}{2n_1tL_2} = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1^2}$$

读取各峰位，并计算出各个小峰的相应波长值和相对主峰的波数差，结果如下表：

Peak	$\Delta\tilde{\nu}(= \frac{\Delta\lambda}{\lambda_1^2}) / 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	λ_2/nm
A	782.3	546.05
B	324.7	546.06
C	250.3	546.06
D	-323.7	546.08
E	-484.3	546.08
F	-774.4	546.09

6 个小峰的波长与主谱线差异如此小，猜测可能来源：同位素位移和原子的超精细结构。

查到 Hg 自然界 7 中同位素的含量如下：

Hg 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

(1)同位素位移：同位素位移包括两个效应，1 质量效应 2 体积效应。

a 质量效应：对一种元素的不同同位素其核质量不同，由此引起里德伯常数的不同。讨论类氢离子情况，质量数位 A 的原子核相应的里德伯常数为：

$$R_A = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m}{M}}$$

式中 m 为电子质量， M 为原子核质量， R_∞ 为假定 $M \rightarrow \infty$ 时的里德伯常数。又由量子态的波

数表达式 $\tilde{\gamma} = R_A \frac{Z^2}{n^2}$ ，我们可以得到光谱线相对波数的变化：

$$\frac{\delta\tilde{\gamma}}{\tilde{\gamma}} = \frac{m\delta M}{M(M+m)}$$

所以波数相对位移 $\frac{\delta\tilde{\gamma}}{\tilde{\gamma}} \sim m/M$ ，因此对于重元素，质量效应很微小。Hg 的质量数 $A \sim 200$ ，对

于相邻两同位素， $\frac{\delta\tilde{\gamma}}{\tilde{\gamma}} \sim \frac{1}{1836 \times 200^2} \sim 1.36 \times 10^{-8}$ ，取 $\tilde{\gamma} = \frac{1}{546.07\text{nm}}$ 计算出

$\delta\tilde{\gamma} \sim 0.25/10^{-3}\text{cm}^{-1}$ ，与实验测到的位移值比太微小，不是产生小峰的主要原因。

b 体积效应：原子核的电荷有一定分布，而 s 电子的波函数在原子核区域不为零，当它进入原子核内部时，势能不再符合点电荷的 $(1/r)$ 规律，从而使原子核和电子间的静电相互作用能量与假定原子核为点电荷时得到的结果有一定差异。由量子力学，并假设电子波函数在原子核范围内是常数，它将引起能量差

$$\Delta E = |\phi(0)|^2 \int_0^r \Delta V(r) \cdot 4\pi r^2 dr$$

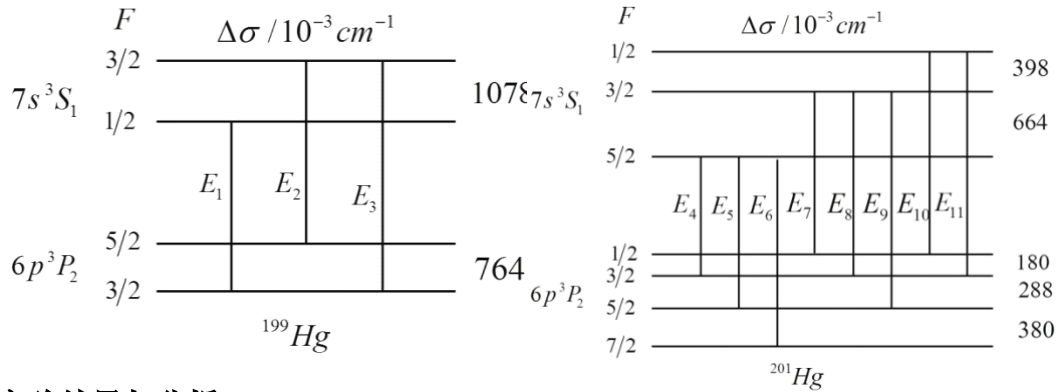
对于不同同位素，由于核半径不同，产生的能级位移为 $\delta(\Delta E)$ ，我们考虑原子核为均匀分布的球来计算势场，可以把 $\delta(\Delta E)$ 表达为：

$$\delta(\Delta E) = |\phi(0)|^2 \frac{\pi a_1^3}{Z} C(Z, R, \frac{\delta R}{R})$$

所以对于 Hg 的 $546.07\text{nm } 7^3S_1 \rightarrow 6^3P_2$ 跃迁，其同位素位移范围约为 $100/10^{-3}\text{cm}^{-1}$ ，这个量级足够影响 Hg 光谱位移。

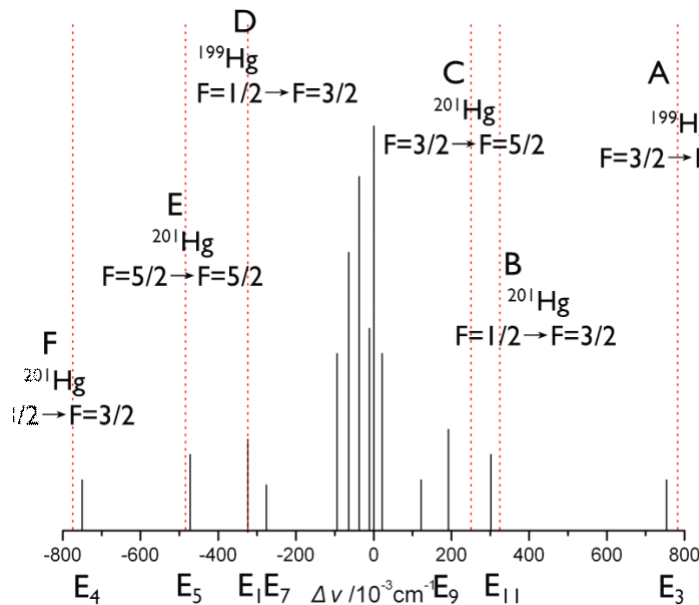
(2)超精细结构

Hg 的 7 中同位素中，相对原子质量为偶数的同位素核自旋为零，无超精细结构。而 ^{199}Hg 和 ^{201}Hg 的自旋量子数分别为 $1/2$ 和 $3/2$ 。根据量子力学的超精细结构计算公式，我们可以计算出能级分裂的大小，从而画出 ^{199}Hg 和 ^{201}Hg 的超精细结构能级图。



实验结果与分析

综合同位素位移和超精细劈裂对波长位移的综合影响，以 ^{202}Hg 为参考点，做出 Hg $7S \rightarrow 6P$ 跃迁谱线的波数位移的理论图（如下图黑线所示）。对比我们实验扫出的谱图，可以看出因为 Hg 质量数为偶数的同位素位移很小，在图谱上构成了主峰，取实验图的 P 峰与 ^{202}Hg 位置重合，那么 A-F 6 个峰的位置在理论图上的位置就如红色虚线所示：



我们对实验图测得的六条谱线与主峰的波数差 $\Delta\tilde{\nu}$ ，和理论值 $\Delta\tilde{\nu}_{\text{理论}}$ 进行比较：

Peak	小峰来源	$\Delta\tilde{\nu} (= \frac{\Delta\lambda}{\lambda_1^2}) / 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{理论}} / 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	百分偏差
A	^{199}Hg $F=3/2 \rightarrow F=3/2$	782.3	754	3.71%

B	^{201}Hg F=1/2 → F=3/2	324.7	302	7.62%
C	^{201}Hg F=3/2 → F=5/2	250.3	192	30.2%
D	^{199}Hg F=1/2 → F=3/2	-323.7	-324	0
E	^{201}Hg F=5/2 → F=5/2	-484.3	-472	2.54%
F	^{201}Hg F=3/2 → F=3/2	-774.4	-750	3.20%

误差分析:

1. $L_1 L_2$ 的读取误差: L_1 是主峰间距, 主峰强度、细度都很好, 所以 L_1 的读取误差应该不大。从上表看出, B 峰和 C 峰的偏差很大, 从实验扫到的 Hg 光谱来看, BC 两峰的强度很低, 半高宽很大, 并且和主峰 P 发生明显的叠加, 使 L_2 的误差很大。其他 4 个小峰虽然强度也低, 但距主峰较远, 所以峰位要准确一些。
2. 波数位移图的参考点不同: 实验计算的各个小峰的波数差是以主峰 P 为参考点来计算的, 而 P 峰是很多条光谱的合成峰, 取 P 峰位置与 ^{202}Hg 位置重合的做法就引入了一定误差, 估计误差范围约为 $\pm 30 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}$ 。

3. $n=1$: 波数差的计算公式为 $\Delta \tilde{\nu} = \frac{L_1}{2n_1 t L_2}$ 计算时我们取 $n_1=1$, 但它的实际数值大于 1。

由 $2t\Delta n = \lambda$ 计算出在扫过一个周期内 $\Delta n = 1.36 \times 10^{-3}$, 它导致的 $\Delta \tilde{\nu}$ 的差异变化小于 $1 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}$, 所以 n 不是误差的主要来源。

4. 扫描气压机的问题: 可能是由于气压机线性扫描性能差的原因, 所得实验图谱上 3 个主峰族的间距不等, 所以只能取平均值来修正。

结语

Hg 的多种同位素效应使 7S → 6P 的特征光谱发生波长移动, 其中超精细劈裂是波长位移的主要因素, 同位素位移的影响相对较小。实验图中计算的波长移动与理论预期基本吻合。这样就确定了出实验图谱中各个小峰的来源。

参考文献

- 《原子光谱分析》 张锐等编著 中国科学技术大学出版社
《原子物理学》 杨福家著 高等教育出版社
《原子与分子光谱学导论》 王国文编著 北京大学出版社
《Hg 同位素对 Hg 的 Zeeman 效应相对强度的影响》 陈星等 《物理实验》 2005 Vol 25 No.3
《Hg 绿谱线超精细结构分析及相互作用常数计算》 陈星等 《物理实验》 2006 Vol 25 No.6
《原子光谱学导论》 林美荣等编著 北京科学出版社
《汞 5461A 塞曼分量相对强度的研究》 朱精敏等 《物理实验》 1987 Vol 7 No.1