

氢氘原子光谱实验

邓冬梅、霍剑青

19 世纪, 当人们还不知道原子的真正结构时, 就已经知道, 各种原子或分子有它自己的特征光谱, 例如, 通常原子发射的是线光谱, 分子发射的是带光谱。但是, 人们不能解释这些光谱现象。

随着实验数据的不断积累, 人们逐渐总结出一些原子光谱的规律, 发现氢原子是所有原子中最简单的原子, 其光谱规律及核与电子之间的相互作用是最典型的。各种原子光谱线的规律性研究是首先在氢原子上得到突破的。人们不断研究氢原子, 包括类氢原子的光谱结构, 在实验方面和理论方面都取得了丰硕的成果。实验上对精细结构进行探测, 数据越来越精确; 理论上越来越圆满地解释了谱线的成因, 提出了越来越接近于实际情况的理论模型, 发展了电子与电磁场相互作用的理论, 促进了对物质结构的深入认识。因此, 对氢光谱规律的研究不但有历史意义, 更有现实意义。

自然界中的许多元素都存在同位素, 它们的原子核具有相同数量的质子, 但中子数不同。反映在谱线上, 同位素所对应的谱线发生位移, 这种现象称为同位素移位。同位素移位的大小与核质量有密切关系, 核质量越轻, 移位效应越大。因此, 氢同位素具有最大的同位素移位。1932 年尤莱 (Urey) 根据里德伯常量随原子核质量变化的理论, 用蒸发液氢的方法获得重氢含量较高的氢和重氢混合物, 然后对其莱曼线系进行了摄谱分析, 发现氢原子光谱中每条线都是双线。通过波长测量并与假定的重氢核质量所得的双线波长相比较, 实验值与理论值复合得很好, 从而确定了氢的同位素——氘(D)的存在。

本实验的目的是通过对氢原子光谱巴尔末线系在可见光区域内谱线的测量与分析, 学习光栅光谱仪的工作原理和谱线测量的基本技术, 学习确定里德伯常量的方法。并以氘原子光谱为研究对象, 研究获得同位素光谱的实验方法、分析方法及其在微观测量中的应用。

实验原理

1. 里德伯常量及氢氘原子核质比的计算

由图 7.3-1 所示的氢原子光谱图可以明显地看到有三个谱线系列, 一个谱线系列在可见光和近紫外区, 称为巴尔末系; 一个谱线系列在紫外, 为莱曼系; 另一个谱线系列在红外, 为帕邢系。此外, 在长波长方向还有一些不很清楚的线系, 如布喇开系、普丰特系等。每个谱线系都很有规律, 谱线间隔和强度都向短波方向递减, 即越来越密, 越来越弱。

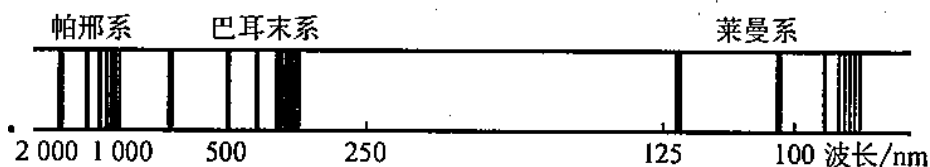


图 7.3-1 氢原子光谱

1895 年, 瑞士的一位中学数学教师巴尔末(J.J.Balmer, 1825-1896) 根据实验结果, 确定了可见光区域氢光谱的谱线分布规律为

$$\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 4}, \quad n = 3, 4, 5, \dots \quad (1)$$

式(1)称为巴尔末公式, $B=3.6465 \times 10^{-7} \text{m}$, 是谱线系极限值, 即 $n \rightarrow \infty$ 时的波长值。

1896 年, 瑞典物理学家里德伯(J.R.Rydberg, 1854-1919)将巴尔末公式改写用波数 σ 表示, σ 为单位长度波列中波的数目, λ 是一个周期波的长度, 即 $\sigma = \frac{1}{\lambda}$, 频率 $\nu = \sigma c$, c 为光速。氢和类氢原子的巴尔末线系对应光谱线波数为:

$$\sigma = \frac{2\pi^2 m_e e^4 Z^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c \left(1 + \frac{m_e}{m_Z}\right)} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad (2)$$

其中 m_Z 为原子核质量, m_e 为电子质量, e 为电子电荷, h 为普朗克常量, ϵ_0 为真空介电常量, c 为光速, Z 为原子序数, 因此类氢原子的里德伯常量可写为

$$R_Z = \frac{2\pi^2 m_e e^4 Z^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c \left(1 + \frac{m_e}{m_Z}\right)} \quad (3)$$

若 $m_Z \rightarrow \infty$, 即假定原子核不动, 则有

$$R_\infty = \frac{2\pi^2 m_e e^4 Z^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c} \quad (4)$$

里德伯常量 R_∞ 是重要的基本物理常量之一, 由于里德伯常量的测定比起一般的基本物理常量来可以达到更高的精度, 因而它成为测定其他一些基本常量的重要引入值。在 1986 年国际激光光谱学会议上发表并被推荐的里德伯常量值为:

$$R_\infty = (10973731.534 \pm 0.012) \text{m}^{-1}$$

由 (3)、(4) 两个式子, 可求出:

$$R_Z = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m_e}{m_Z}} \quad (5)$$

由此可见, R_Z 随原子核质量 m_Z 变化, 对于不同的元素或同一元素的不同同位素 R_Z 不同, 因为 $m_Z \gg m_e$, m_Z 对 R_Z 影响很小, 因此氢和它的同位素的相应波数很接近, 在光谱上形成很难分辨的双线或多线。

设氢和氘的里德伯常量分别为 R_H 和 R_D , 则氢、氘光谱线的波数 σ_H 、 σ_D 分别为

$$\sigma_H = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad (n = 3, 4, 5, \dots) \quad (6)$$

$$\sigma_D = R_D \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n = 3, 4, 5, \dots) \quad (7)$$

因此，测出氢、氘的波长，求出波数，即可计算出氢、氘原子的里德伯常量 R_H 和 R_D 。

另外，氢和氘光谱相应的波长差为

$$\Delta\lambda = \lambda_H - \lambda_D = \lambda_H \left(1 - \frac{\lambda_D}{\lambda_H} \right) = \lambda_H \left(1 - \frac{\sigma_H}{\sigma_D} \right) = \lambda_H \left(1 - \frac{R_H}{R_D} \right) \quad (8)$$

因此，通过实验测得氢波长和氢氘的波长差，根据式（8）也可求得氢和氘的里德伯常量 R_H 和 R_D 。

根据式（5）有

$$R_H = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m_e}{m_H}} \quad (9)$$

$$R_D = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m_e}{m_D}} \quad (10)$$

其中 m_H 和 m_D 分别为氢和氘原子核的质量，式（10）除以式（9），得

$$\frac{R_D}{R_H} = \frac{1 + \frac{m_e}{m_H}}{1 + \frac{m_e}{m_D}} \quad (11)$$

从式（11）可解出 $\frac{m_D}{m_H}$

$$\frac{m_D}{m_H} = \frac{\frac{R_D}{R_H}}{1 - \frac{m_H}{m_e} \left(\frac{R_D}{R_H} - 1 \right)} \quad (12)$$

式中 $\frac{m_H}{m_e}$ 为氢原子核质量与电子质量比，公认值为 1836.1515。因此将通过实验测得的 λ_H 和 λ_D 由式（8）得到

的 $\frac{R_D}{R_H}$ 代入式（12），可求得氘和氢原子核质量比 $\frac{m_D}{m_H}$ 。

2. 实验仪器工作原理

（1）光源

实验中，用氢氘放电管作为光源。氢氘放电管是将氢气和氘气充入同一放电管中，当一定的高压加在放电管两极上时，管内的游离电子受到电场作用飞向阳极，并因此获得越来越大的动能。当它们与管中的氢、氘分子碰撞时，使氢氘分子离解为氢原子和氘原子，并进入激发状态，当它们回到低能级时产生光辐射。

分子 → 原子

（2）光谱仪

光谱的观察与拍摄使用光谱仪。根据分光方式不同，光谱仪可分为光栅光谱仪和棱镜光谱仪，前者性能优于后者，因此更广泛地应用于各类光谱实验中。光栅单色仪的结构如图 7.3-2 所示。

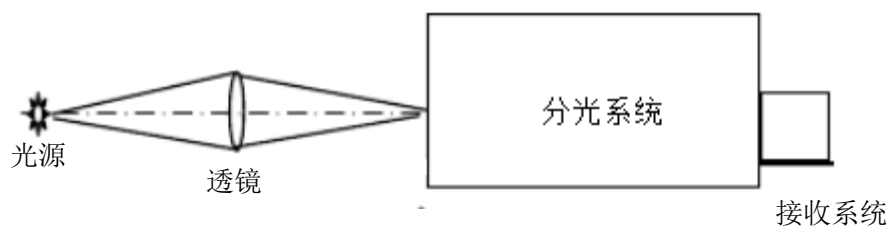


图 7.3-2 光栅光谱仪的组成

光栅单色仪的分光系统如图 7.3-3 所示，光源或照明系统发出的光束均匀照亮在入射狭缝 S_1 上， S_1 位于反射式准光镜 M_1 的焦平面上。光被 M_1 反射变成平行光照射到光栅 G 上，光栅转动时，衍射光束经由凹面反射镜 M_2 ，会聚到出射狭缝 S_2 上，或由平面反射镜 M_3 成像在出射狭缝 S_3 处，从而选择不同的接收器类型。这种结构简单、尺寸小，像差小、分辨率高，更换光栅方便。由于各波长光的衍射角不同，出射狭缝处形成以一波长为中心的光谱带，转动光栅 G 可以改变中心波长，整个谱带也随之移动。这种结构为 C-T 型光学系统。

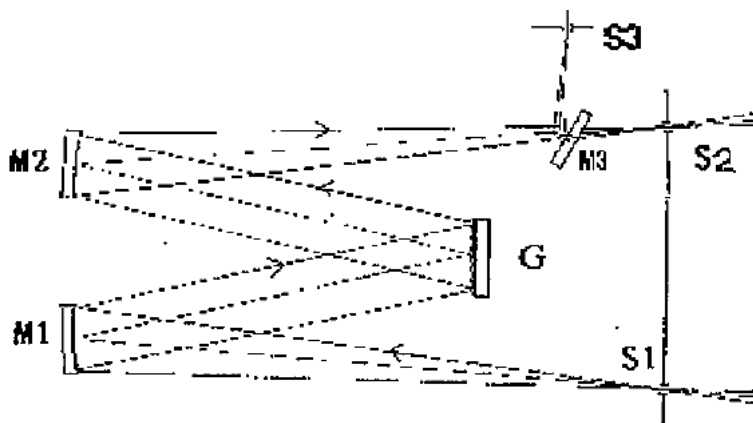


图 7.3-3 光栅单色仪的分光系统

光栅光谱仪的光学特性，可以从色散率、分辨率及闪烁特性三方面考虑。

1) 光栅光谱仪的色散率

对于一定波长差 $d\lambda$ 的两条谱线，其衍射角间隔 $d\beta$ 或在幕上的距离 dx 有多大，这是光栅光谱仪的色散本领问题。

$$\text{光栅方程为 } d(\sin i + \sin \beta) = K\lambda \quad (13)$$

其中 d 为光栅常数， i 、 β 分别为入射角、衍射角、 K 为衍射级次。光栅光谱仪的角色散率可由式 (13) 取微分得到

$$\frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{K}{d \cos \beta} \quad (14)$$

若平面光栅暗箱物镜的焦距为 f ，则平面光栅的线色散率

$$\frac{dx}{d\lambda} = \frac{Kf}{d \cos \beta} \quad (15)$$

可见光栅常数越小，衍射级越高，角色散率越大。在实际工作中，为了方便，常用线色散率的倒数 $\frac{d\lambda}{dx}$ 表示，谱面上单位距离对应的波长间隔为

$$\frac{d\lambda}{dx} = K \frac{d}{f} \cos \beta \quad (16)$$

2) 光栅摄谱仪的分辨率

分辨率定义为谱线波长 λ 与邻近刚好能分开的两条谱线波长差的比值，则分辨率

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \quad (17)$$

可以证明，光栅的理论分辨率为

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = KN \quad (18)$$

N 为光栅总的刻线数目，可见，为了提高分辨率，应在高级次下使用较大的光栅。由于种种原因，如光栅的表面质量、刻线间距的均匀性及其光学元件质量的限制等，实际分辨率比理论值低。

3) 光栅的闪烁特性

对于透射式光栅，光能大部分集中在零级光谱，其余的光能也分散在各级光谱中，以致每级光谱的强度都比较小。实际中使用光栅时，只利用它的某一级光谱，利用闪烁光栅可以设法把光能集中到这一级光谱上来。

对于不同波长的光，其光能在反射式平面光栅的各级衍射光谱中的分配是不同的，这种分配由光栅划槽的形状决定。若某一波长的光，在槽面上的反射方向与它在光栅上的衍射的方向相同，则在该波长出光栅衍射的能量比例最高，此即光栅的“闪耀”，与此波长相对应的谱线相对强度也最大。这个波长称为闪耀波长。槽面与光栅平面之间的夹角成为闪耀角。

如图 7.3-4 所示，图中 n 、 N 分别为槽面与光栅平面的法线， θ_b 为闪耀角。若平行光束沿槽面法线方向入射，则第一级闪耀波长 λ_{1b} 满足

$$2d \sin \theta_b = \lambda_{1b} \quad (19)$$

一般光栅规格都是指第一闪耀波长。

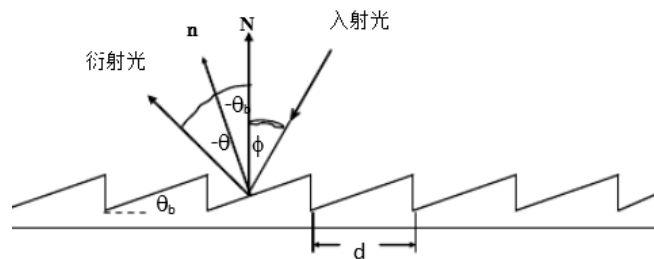


图 7.3-4 闪耀光栅的工作原理

使用光谱仪和做光谱实验时必须注意以下事项：

- i. 光谱仪为精密仪器，使用时要注意爱护，尤其是狭缝，各旋钮、手柄均应轻调慢调，旋到头时不要再继续用力，不要触及仪器的各光学表面，更不能挪动光谱仪。

- ii. 注意爱护狭缝：

狭缝是光谱仪的关键部件，它的宽度范围是 0-3mm，每格为 0.005mm。仪器不工作时狭缝开启宽度应放在最小的位置。在调节狭缝宽度时切记不要用力过猛和过快，要仔细缓慢的调到所要求的值。当照明狭缝的光是完全非相干的（即每一点为独立的点光源），狭缝为无限细时，由衍射理论和实验可知其光谱线的宽度 $W_0 = 0.86 \frac{\lambda f}{D}$ 。这里 λ 为光的波长， f 为离轴抛物镜的焦距， D 为光栅和抛物镜的口径。狭缝应该调到它的最佳宽度 $\alpha_n = W_0$ 。当狭缝 α 逐渐变宽时，谱线宽度随之增大，如图 7.3-5 所示。光谱的分辨率 R 和光谱线的强度 I 随狭缝宽度的变化如图 7.3-6 所示。由图 7.3-6 可见缝宽过大时实际分辨率下降，缝宽过小时，出射狭缝上得到光强太小，取 $\alpha = \alpha_n$ 最好。

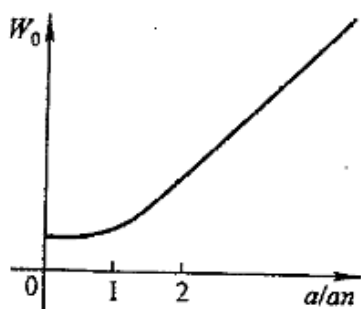


图 7.3-5 狭缝宽度 α 与光谱宽度 W_0 的关系曲线

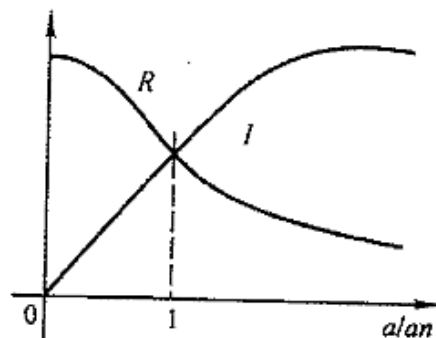


图 7.3-6 狭缝宽度与光谱分辨率及光谱强度的关系

(3) 光电倍增管

单色仪的接收系统在本实验中使用光电倍增管（简称 PMT），（也可以使用电荷耦合器件 CCD）。下面说明光电倍增管的原理，它是利用光电子发射效应和二次电子发射效应制成的光电器件。其主要优点是灵敏度高、稳定性好、响应速度快和噪音低。其主要缺点是结构复杂、工作电压高、体积大。光电倍增管是电流放大元件，具有很高的电流增益，因而最适合于微弱信号的检测。光电倍增管的基本结构和工作原理如下：当光子打到光电倍增管的光电阴极 K 上时，由于光电效应会产生一些光电子，这些光电子在光电倍增管的电场作用下飞向阳极 A ，在阴极 K 和阳极 A 之间还有 n 个电极 ($D_1 \sim D_n$) 叫做倍增极，从图中可以看出极间也有一定的电压（几十到百伏），在极间电压的作用下飞向阳极 A 的光电子被一级一级的加速，在加速的过程中它们以高速度轰击倍增极，使倍增极产生二次电子发射，这样就使得电子的数目大量增加，并逐极递增，最后到达阳极的电子就会很多，形成很大的阳极电流。由于倍增极的倍增因子基本是常数，所以当光信号变化时，阴极发射的电子的数目也随之变化，从而阳极电流也随着光信号发生变化。这样光电倍增管就可以反映光强随时间的变化。使用光电倍增管应当了解它的特性，如它的频率特性、时间特性、

暗电流和噪声特性，还有稳定性及对环境的要求等。

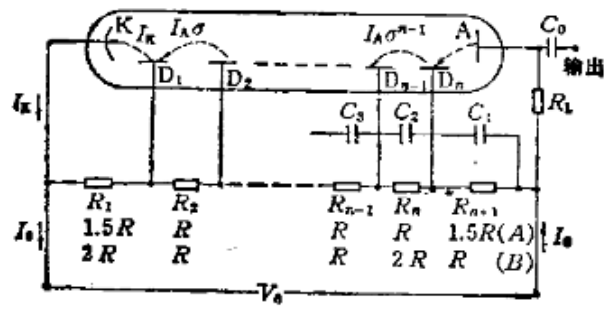


图 7.3-7 光电倍增管的结构

附图：定标用 Hg 光谱的谱图

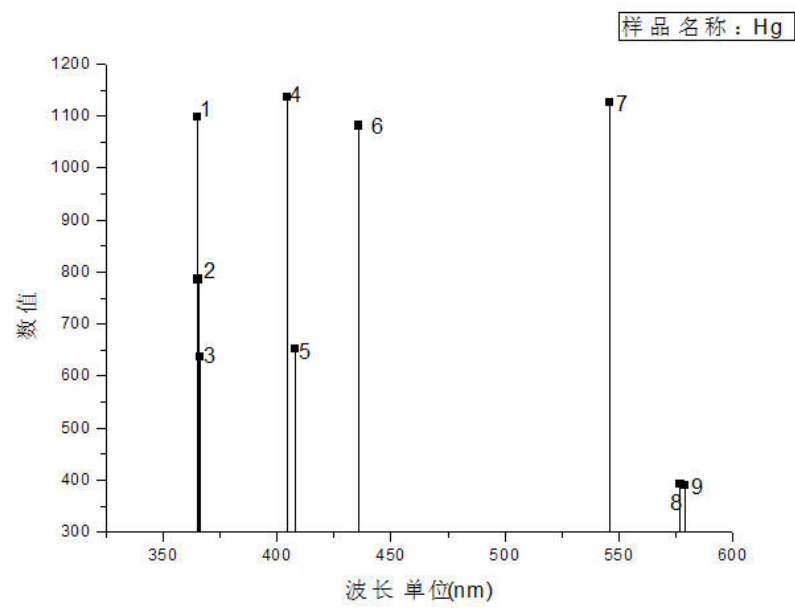


图 7.3-8 定标用 Hg 光谱的谱图

序号	波长 (nm)	序号	波长(nm)
1	365.02	6	435.84
2	365.48	7	546.07
3	366.30	8	576.96
4	404.66	9	579.07
5	407.78		

氢 氘 光 谱 实 验

注意事项:

1. 切勿调整入射狭缝和出射狭缝的宽度! ★★★★★
2. 汞灯辐射出较强的紫外线, 切勿裸眼观察! ★★★★★
3. 切勿频繁开关光源 (Hg 灯和 HD 灯)! ★★★
4. 实验过程中保存的图片用 U 盘拷回去打印! ★★

实验步骤:

1. 将光谱仪的电压旋钮逆时针旋至最小——> 打开光谱仪电源——> 右键以管理员身份运行“WGD8A” 软件, 光谱仪自动复位到 200nm 位置, 等待复位成功。
2. 光谱仪的定标 (Hg 灯光谱的测量)
 - a) 将 Hg 灯安放在光谱仪入射狭缝前, 开启电源
 - b) 光谱仪上的负高压调至 500V
 - c) 软件设置
 - 1) 模式: 能量; 间隔: 0.05nm; 起始波长: 350nm; 终止波长: 590nm;
最大值: 1000; 最小值: 0; 采集次数: 4; 增益: 3;
 - 2) 点击软件上“单程”图标, 开始扫描。
 - d) 扫描后:
 - 1) 如 Hg 灯的谱线峰值高过 1000, 适当降低电压值, 重新扫描;
 - 2) 如 Hg 灯的谱线峰值过低 (最高峰<700), 适当提高电压值, 重新扫描;
 - 3) 其中 508nm 附近为二级衍射峰, 可视作干扰, 不论峰值高低都应人为忽略。
 - e) 数据记录
 - 1) 依次记录谱线中每个峰对应的波长 (共 9 个峰)。
 - 2) 在桌面创建一个 Word 文档, 保存屏幕截图 (图 1)。
3. HD 灯的测量
 - a) 光谱仪上的负高压调至 800V 左右 (最大可调到 1000V)。
 - b) 将 HD 灯摆放在光谱仪的入射狭缝前, 从 HD 灯后部的小孔望进去, 并移动 HD 灯, 找到光线的焦平面 (即最细最亮的线), 并使其与光谱仪的入射狭缝重合, 以便尽可能多的光线进入光谱仪。

c) 粗扫 HD 光谱，确定谱线峰值的大概范围

- 1) 间隔：0.05nm； 起始波长：350nm； 终止波长：660nm； 单程扫描。
- 2) 如扫描后谱线峰值过低，应调整 HD 灯的摆放位置或适当提高电压值，重新扫描，找到 3 个明显的峰。（此处峰值高过 1000 不影响大概范围的判断）
- 3) 截屏并保存至桌面的 Word 文档中（图 2）。

d) 细扫 HD 光谱，确定谱线峰值的准确波长

- 1) 设定采集间隔为 0.01nm，依次在 $n=3\backslash 4\backslash 5$ （即 656nm\486nm\434nm）的 3 个峰附近 $\pm 5\text{nm}$ 的范围内扫描。光谱仪上的负高压可根据谱线的高低而调节。目的将每一个 n 值(主量子数)对应的 H、D 谱线峰值分离开，共需测出 3 组 ($n=3\backslash 4\backslash 5$) HD 双峰。
- 2) 如 H、D 谱线峰值不能分离（20nm 范围的谱线只有一个峰值），可微调 HD 灯的摆放位置。确实不能分离时，可请老师协助，切不可私自调整狭缝。
- 3) 得到 H、D 双峰后，记录峰值波长（短波长为 D，长波长为 H）。并截图保存至桌面的 Word 文档中（图 3/4/5）。

4. 数据处理

a) 拟合修正公式

以实验测得 Hg 波长为横轴，应 Hg 理论波长为纵轴，作图 6，并拟合修正公式。

b) 修正实验所测的氢波长和氘波长

c) 计算氢的里德伯常量 R_H ，并计算平均值

d) 计算氘的里德伯常量 R_D ，并计算平均值

e) 计算氘和氢原子核质量比 $\frac{m_D}{m_H}$

f) 打印图 1-6，随实验报告一并上交

思考题

画出氢氘原子巴尔末线系的能级图，并标出前 4 条谱线对应的能级跃迁和波长数。