

钠灯光谱谱图分析

马勋鹏

(复旦大学材料系 上海)

摘要: 本文通过分析钠灯在光栅光谱仪的分光后产生的谱线推算出钠原子的能级,并用原子实理论计算出各线系初态的主量子数、角动量量子数和量子亏损,在此基础上用固定项定出了各线系的主量子数和角量子数,实验结果和理论符合得很好。同时本文也对钠双重线的相对强度和实验所得图谱中一些杂峰的认定作出了讨论。

关键词: 钠光谱 量子亏损 固定项 双重线 杂峰认定

引言

光谱分析是近代物理研究中的重要手段,特别是在分子和原子层次上对物质的分析研究中,光谱分析有着无可取代的重要地位。1913年,玻尔对原子结构问题提出了氢原子的量子化轨道模型。就这样,这场20世纪初的物理学革命由光谱实验引发了,由此产生了近代物理两大理论之一的量子理论。

玻尔的原子模型能够很好的解释氢原子的能级结构,但是对于具有类氢结构的碱金属的原子能级不能单纯的运用玻尔的理论解释,关键就在于在碱金属原子中,原子实会受到价电子的影响,而产生量子亏损效应,使得相应能级的能量都降低,从而使碱金属的能级结构与氢的有较大不同。

本文用钠光谱验证并计算了量子亏损,并对钠灯光谱的精细结构进行讨论,同时也对钠灯的杂峰作出了解释。

量子亏损理论

元素周期表中的第一列碱金属元素都是一价的,它们的原子光谱和氢原子的光谱相似,可以归纳成一谱线系列,碱金属元素原子光谱线主要由四个线系组成:主线系、漫线系、锐线系和基线系。

钠原子与氢原子虽然最外层都只有一个价电子,但是它们在能级方面存在差异,由此使得它们的谱线系的种类也不完全相同,原子实的极化和轨道贯穿理论很好的解释了这种差别。而且钠原子光谱的精细结构还反映了电子自旋和原子中电子自旋与轨道运动的相互作用,即自旋—轨道相互作用。

由于钠的最外层只有一个容易电离的电子,所以可以把钠原子看成是一个电子和原子实。其中原子实由11个质子和10个电子构成,等效为一个正电荷,这样以来钠原子就可以看成是类氢原子。于是玻尔理论对钠来说也应该适用,但实际上由于价电子和原子实的相互作用,原子实被极化而且价电子轨道贯穿了原子实,这使得钠原子的能级和氢原子的有很大的不同。因此,光谱项中的主量子数 n 用有效量子数 n^* 代替,有等式:

$$T_{nl} = \frac{R}{n^{*2}} = \frac{R}{(n - \Delta_l)^2}$$

其中 n^* 不为整数，它等于主量子数 n 减去一个数值 Δ ，即量子亏损 Δ 。由于价电子电场的作用，原子实的中心会发生微小的相对位移，于是负电荷的中心不再在原子核上，形成一个电偶极子，极化产生的电偶极子的电场作用于价电子，使它受到吸引力而引起能量的降低。同时当价电子的部分轨道穿过原子实内部时，电子也将受到原子实的附加引力，降低势能，此现象称为轨道贯穿现象。

原子能量的改变都与价电子的角动量状态有关。角动量越小，电子云分布越靠近原子核，椭圆轨道的偏心率就越大，轨道贯穿和原子实极化越显著，原子能量也越低。因此，价电子越靠近原子实，即 n 越小， l 越小时，量子亏损 Δ 越大。理论和实验都证明，当 n 不是很大时，量子亏损的大小主要取决于 l ，而随 n 的变化不大，本实验中近似认为 Δ_l 与 n 无关。

钠原子光谱有四个线系：主线系：3S-nP， $n=3, 4, 5$ 等；锐线系：3P-nS， $n=4, 5, 6$ 等；漫线系：3P-nD， $n=3, 4, 5$ 等；基线系 3D-nF， $n=4, 5, 6$ 等（由于基线系的强度很小，且在红外区，所以基本观察不到）

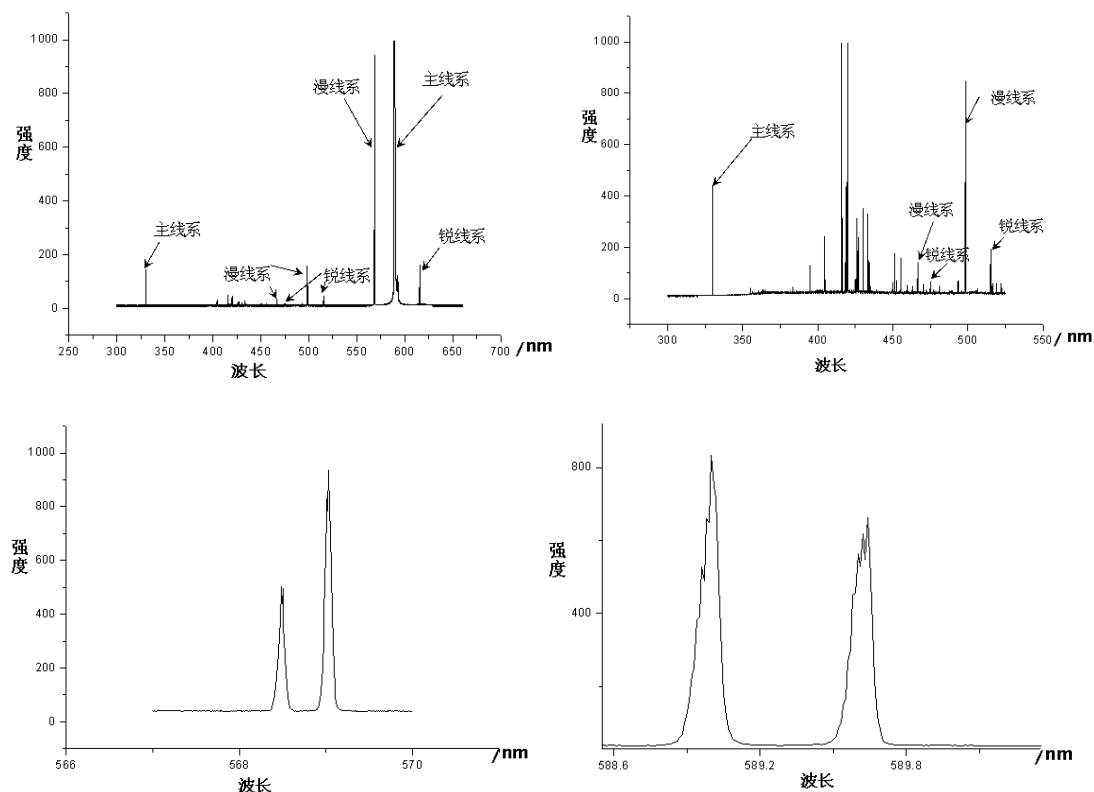
当价电子由高能级（量子数为 n, l ）跃迁到较低的能级（ n', l' ）时发射的谱线的波数可写成：

$$\tilde{\nu} = T_{n'l'} - T_{nl} = \frac{R}{(n' - \Delta_{l'})^2} - \frac{R}{(n - \Delta_l)^2}$$

其中 T 为光谱项，分别代表高、低能态的主量子数和量子亏损。

光谱的测量

本实验使用 WGD-8 型光谱仪和低压钠灯进行钠原子光谱的测定，在确定出、入射缝零点并用钠黄双线进行波长校准后，开始对钠灯光谱进行扫描，实验中共扫出四张钠的光谱图，其中在出、入射缝都为 0.250mm，光电倍增管负高压 800V 时进行了全谱扫描；在 320~525nm 这一光谱较弱的范围，为了提高信号强度本人在出、入射缝为 0.200mm，光电倍增管负高压为 900V 时进行了扫描（钠灯和入射缝的距离也被移近）；对全谱中强度超量程的 589nm 双线在出射缝调小至 0.105mm，入射缝调小至 0.120mm 负高压 800V 时单独进行了扫描；对钠黄双线进行了扫描。以下是实验中得到的谱图：



四图依次为全谱、320~525nm 谱、569nm 钠双线和钠黄双线

从谱图中我们可以看到 400~500nm 处有许多强度很大的杂峰，这些杂峰的存在严重影响的钠谱线的定位，所以除了那些很强的钠谱线外，在不知道理论波长时是无法从图中确定哪些是钠的谱线，所以本人通过钠谱线的双线结构并参考了理论值在图中已经定出了钠的谱线，关于杂峰的讨论会在本文的最后提到。

量子亏损的计算

以下是实验中测出谱线与他们所在线系表：

主线系	330.06nm	588.97nm、589.61nm	
漫线系	466.53nm、466.90nm	497.94nm、498.36nm	568.28nm、568.83nm
锐线系	474.84nm、475.26nm	514.93nm、515.39nm	615.30nm、615.94nm

前面已经提到 Δ_l 主要由 l 决定而与 n 基本无关后，可以按以下方法计算量子亏损：

因为 $\tilde{\nu} = T_{n'l'} - T_{nl} = \frac{R}{(n' - \Delta_{l'})^2} - \frac{R}{(n - \Delta_l)^2}$ ，而在同一线系中的 $T_{n'l'}$ 是一样的，所

以可以用取双线平均值，换算成波数 $\tilde{\nu}$ ，然后求同一线系中相邻两线的波数差 $\Delta\tilde{\nu}$ ，用公式：

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{n+1} - \tilde{\nu}_n = T_n - T_{n+1} = \frac{R}{(n - \Delta_l)^2} - \frac{R}{(n - \Delta_l + 1)^2} = \frac{R}{(m + \Delta)^2} - \frac{R}{(m + 1 + \Delta)^2}$$

进行计算，其中 m 和 Δ 可以在里德堡项值表中查到，以下是计算结果：

	主线系	漫线系	锐线系
--	-----	-----	-----

波长	330.06nm、569.29nm	498.15nm、568.56nm	515.16nm、615.62nm
n	4 、 3	5 、 4	6 、 5
Δ_l	0.89	0	1.35
波长		466.72nm、498.15nm	475.05nm、515.16nm
n		6 、 5	7 、 6
Δ_l		0.02	1.35

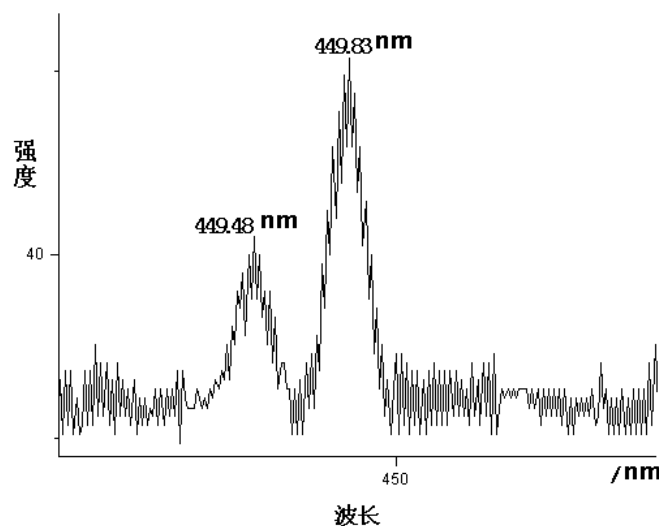
由此可得：

主线系的 $\Delta_l=0.89$ ，而主线系的 $l=1$ ，即 $\Delta_p=0.89$ ，理论值为 0.88

漫线系的 $\bar{\Delta}_l=0.01$ ，而漫线系的 $l=2$ ，即 $\Delta_d=0.01$ ，理论值为 0.01

锐线系的 $\bar{\Delta}_l=1.35$ ，而漫线系的 $l=0$ ，即 $\Delta_s=1.35$ ，理论值为 1.35

在这里值得一提的是本人在研究过氢图谱的变化规律后，根据实验所得的漫线系 $n=6$ 的峰还很强的现象，推测 $n=7$ 谱线的强度也应该观察得到，而参考的数据未提及漫线系 $n=7$ 的峰。于是本人将上面用来计算 Δ_l 的公式反过来使用，算得在 449~450nm 处应该出现漫线系双线结构，经过仔细观察，本人在这里找到了双线结果，验证了自己的猜想。



本人在 449nm~450nm 处找到的钠双峰

用固定项计算量子亏损

上述方法计算的是跃迁前的能级（初态）的量子亏损，其实还可以用上面的数据计算出初态的量子亏损，根据公式：

$$\tilde{v}_{\infty} = \tilde{v} + T_n$$

$$T_n = R / (m + \Delta)^2$$

得出： $\tilde{v}_{\infty} = R / (m + \Delta)^2 + \tilde{v}_n$ 其中的 \tilde{v}_{∞} 就称为固定项。

然后根据 $\tilde{v}_{\infty} = R / n^{*2}$ 查表得到初态的量子亏损。本人用此方法计算了初态的量子亏损：

主线系 $n=3$, $\Delta_l=1.37$, 即 $\Delta_s=1.37$, 漫线系 $n=3$, $\Delta_l=0.88$, 即 $\Delta_p=0.88$, 锐线系 $n=3$, $\Delta_l=0.88$, 即 $\Delta_p=0.88$, 均与理论值相近。

钠的能级结构

这样钠谱线的各线系对应的初态和末态已经推出: (波长为 nm)

主线系: (588.97、589.61) — 3P 到 3S, 330.06 — 4P 到 3S

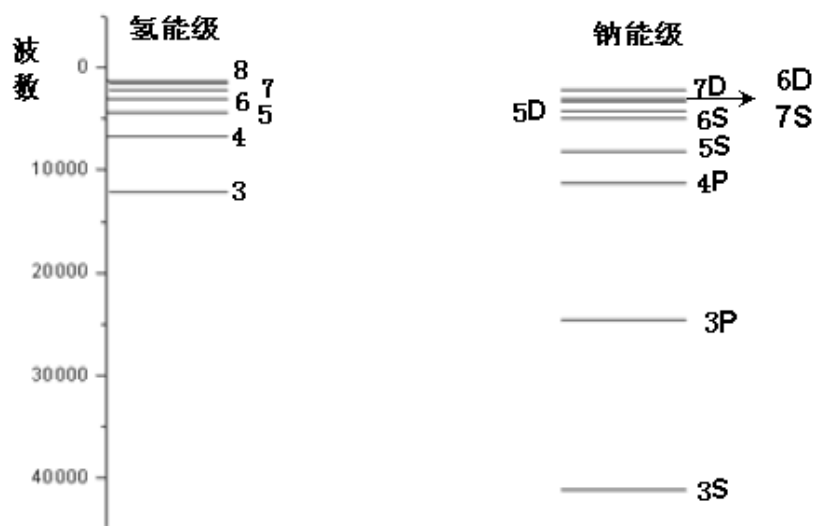
漫线系: (568.28、568.83) — 4D 到 3P, (497.94、498.36) — 5D 到 3P

(466.53、466.90) — 6D 到 3P, (449.48、449.83) — 7D 到 3P

锐线系: (615.30、615.94) — 5S 到 3P, (514.93、515.39) — 6S 到 3P

(474.84、475.26) — 7S 到 3P

下图为钠能级与氢原子能级的对照图:



图中可以观察到氢原子的能级和钠原子能级因为量子亏损而引起的巨大不同。

双线结构及相对强度

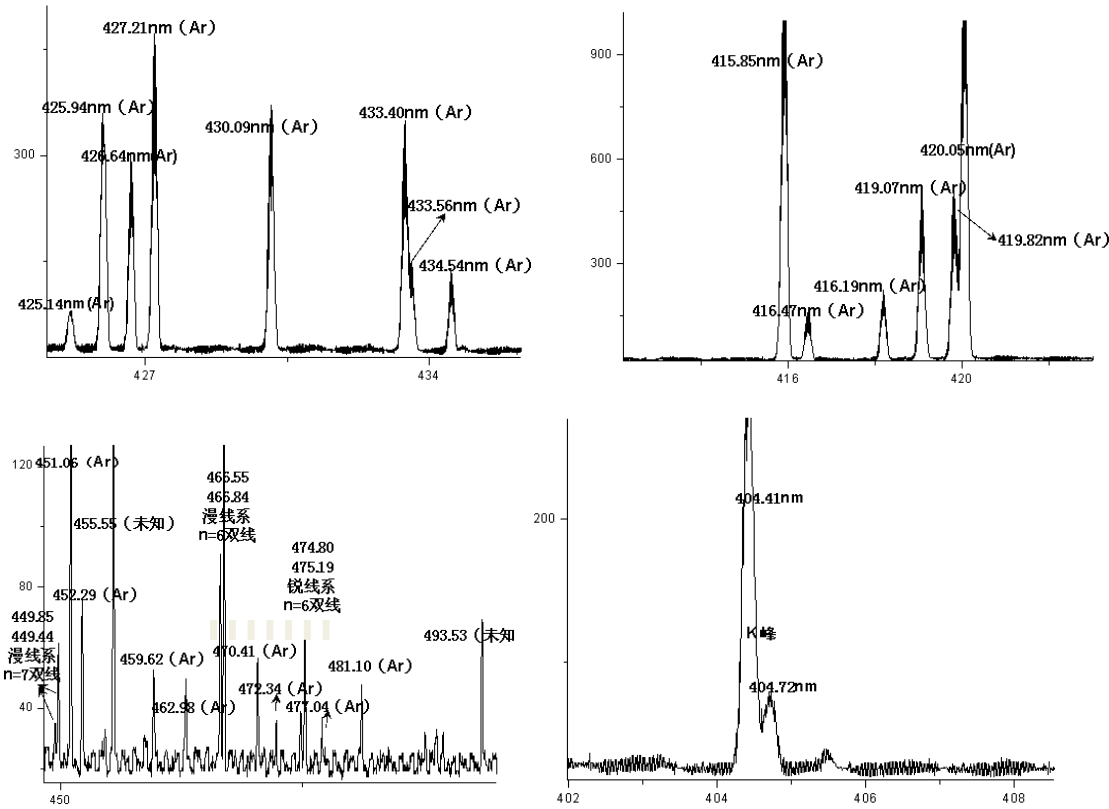
钠原子中的 p、d、f 等轨道可取 $j=l\pm 1/2$, 因此相应的谱项分裂为双重能级, 对应就出现双线结构。

双线结构的相对强度由统计权重决定, 如主线系双线结构强度比理论值为 2 比 1, 较强的为波长较短的峰, 实验中测得为 1.6 比 1; 锐线系的为 1 比 2, 实验中测得为 1 比 1.8; 漫线系中的为 1 比 2, 实验中测得为 1 比 2.2。总体来说实验还是较好的反映了理论值的, 其中的偏差应该是由于仪器分辨率和光源不稳定造成的。

光谱中杂峰的确定

谱图中可以看到在 400~500nm 处有许多的杂峰，它们中的很多谱线的强度都大于钠光谱中的一些谱线，而且这些线无明显的分布规律，所以这些杂峰对钠谱线的定位造成了很大的干扰，但是本人查阅过许多的书籍和论文，它们都没有对杂峰提出明确的认定，本人先后排除了杂峰是钠的光谱、鬼线和电极产生的假设，最后将搜索范围定为钠中难以去除的杂质钾和钠灯中添加的辅助工作物质上，经验证这些谱线可以用钠灯中为降低启动电压而加入的稀有气体氩和杂质钾来解释。

这四幅图都是 320nm 到 525nm 图的放大图，图中可以看出这些峰大多是氩和钾的峰。



总结

本文通过钠光谱谱线求出了各线系量子亏损，同时也采用固定项定出了线系末态的量子亏损，并验证了钠光谱的双线结构，本文最大的创新在于给出了钠灯光谱中杂峰产生的原因。由此可以看出要想得到比较好的钠原子图谱，光源应该选用较好的原子化光源如以电感耦合高频等离子体作为光源而不是掺有其他气体的低压钠灯。

参考文献

- [1]戴道宣，戴乐山，近代物理实验，复旦大学，2006 年
- [2]崔执凤，近代物理实验，安徽人民出版社，2006 年
- [3]郭鸿彦，朱明刚，近代物理实验，科学出版社，1998 年

[4]芦立娟, 沈建尧, 分光计观察钠灯谱线的方法及线系归属的研究, 浙江海洋学院