

锂、钠、钾原子光谱的获得 及碱金属原子光谱的研究

报告者：陈基 王琳

指导老师：霍剑青

引言

- 本实验中通过拍摄Li, Na, K原子光谱探究碱金属原子能级结构的一般规律。分别用查表法和迭代法计算各能级的量子缺，并分析了各能级精细结构分裂的影响因素。
- Li, Na, K是碱金属中的代表元素，研究Li, Na, K光谱可以分析碱金属元素的光谱性质和能级结构。

背景

- 原子发射光谱分析的起源：化学家研究焰色反应。基尔霍夫利用分光镜将谱线折射形成光谱，发现各种元素都有各自的特征谱线。
- 发展：光栅光谱仪取代了棱镜摄谱仪；光源也由最初的本生灯换成了更高能量、干扰更小的电弧发生器，高压火花器和激光显微光源等；电脑进行自动的采样和处理。

- 原理
- 实验设计
- 底片分析
- 量子缺计算
- 精细结构分析
- 总结

原理简介

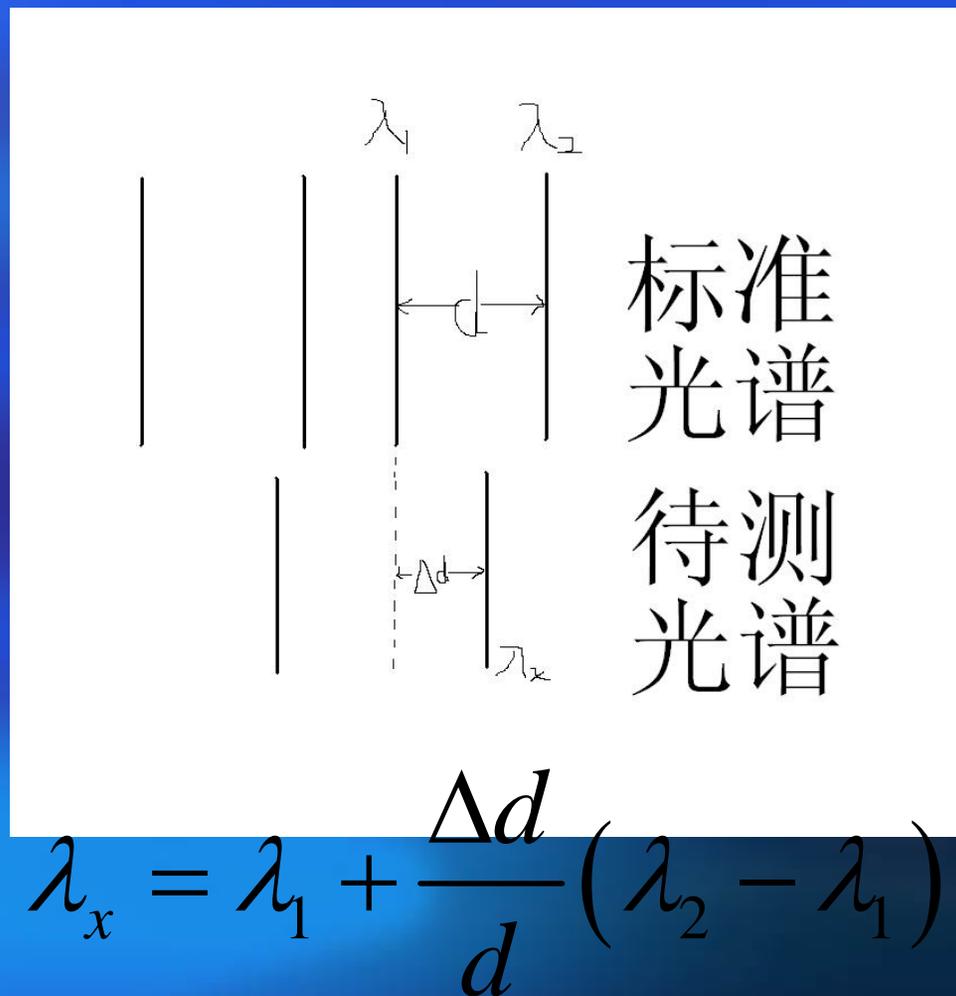
- 碱金属原子的光谱系列和氢原子的光谱相似，但又不完全相同。碱金属最外层有一个价电子，光谱特征也主要由价电子的跃迁规律决定
- 在原子物理中处理碱金属的方法是将碱金属原子的原子核和内层电子看作原子实，一个价电子绕原子实运动，用处理类氢原子的方法处理碱金属原子，但由于碱金属原子存在原子实极化和轨道贯穿，使得类氢的处理需要引入量子缺 Δ 。主量子数不再是整数，而是 $n^* = n - \Delta$ 。知道了 Δ 就可以用类氢的方法处理碱金属原子。

原理简介

- 波数 $\sigma_n = \sigma_\infty - \frac{R}{n^{*2}}$
- 碱金属光谱在可拍摄范围内一般有四个线系：
主线系，锐线系，漫线系，基线系。
- 例，Na主线系： $\sigma = \frac{R}{(3-\Delta_s)^2} - \frac{R}{(n-\Delta_p)^2} \quad n \geq 3$
- 锐线系： $\sigma = \frac{R}{(3-\Delta_p)^2} - \frac{R}{(n-\Delta_s)^2} \quad n \geq 4$
- 漫线系： $\sigma = \frac{R}{(3-\Delta_p)^2} - \frac{R}{(n-\Delta_d)^2} \quad n \geq 3$
- 基线系： $\sigma = \frac{R}{(3-\Delta_d)^2} - \frac{R}{(n-\Delta_f)^2} \quad n \geq 4$

线性插入法测量原理

- 在光谱图片间隔很小内，摄谱仪的色散可以认为是常数，即谱线间隔与波长差成正比。由于铁弧光谱很丰富，而且有标准谱板，因此利用哈德曼光阑，在不移动暗盒的情况下，拍摄未知谱和铁光谱，由线性插入法可求出未知谱线波长



主要仪器

■ **WSPI**型光栅光谱仪

- 工作波段：
200~800nm
- 仪器焦距：1800mm
- 一级闪烁波长500nm，
1200/mm的光栅
- 一次摄谱范围：108nm
- 底片感光范围：
300~~700nm

■ 阿贝比长仪

- 测量范围：**200mm**

标尺分度值：**1mm**

读数显微镜分度值：
0.001mm

对线显微镜工作距离：
50mm

样品

- 氯化锂，氯化钠，氯化钾
- 氯化锂：白色结晶状粉末易潮解，熔点 614°C ，沸点 1382°C
- 氯化钠：无色透明的结晶状粉末，熔点 801°C ，沸点 1442°C
- 氯化钾：白色结晶状粉末，熔点 770° ， C 升华点 1500° ， C 沸点 1420° C

摄谱计划

考虑因素：

- (1) 锂，钠，钾三种光谱，其中Na光谱有参考值，Li、K谱未知。
- (2) 底片一次拍摄长度108mm，拍摄范围是300~700nm。
- (3) 底片有效宽度25mm，哈德曼光阑共九道，每道光谱占据1mm。所以如果要把九道都拍下，一张底片最多能拍两次。
- (4) 哈德曼光阑的2、5、8道必须拍摄标准铁谱，用于插值测量。另外，要选一道拍摄碳谱，因为样品装在C棒中，用于筛选所拍谱中的样品原子光谱。
- (5) Na谱线有参考值，可用作大致判断谱线位置，所以拍摄Li、K谱时也要划出一道拍Na谱。
- (6) 拍摄一种原子谱线时最好选两道，并用不同的曝光时间拍，一来可以防止某一道拍摄失败造成此段光谱没用，二来可以防止因为曝光时间不同造成谱线过深或者过淡。

摄谱计划

综合以上因素，我们选择了使用三张底片的最节约的拍摄。

首先，Li, K的谱未知，需要完整拍摄300~700nm的波段，考虑将在同张底片上拍摄Li, K，只需要两张底片，一张分两次可拍摄到300~500nm的波段，另一张拍摄500~700nm

其次，Na谱的能拍摄的谱线共有六组，一组波长大约为330nm，另外的都在480~680nm的范围内，而且只拍Na的话每次用7道（不用1、9道）就够了，这样，一张底片上就可以拍三次，前两次分别拍摄480~580nm和580~680nm的波段，第三次只要包括330nm的一条就可以了。

摄谱计划

- 光栅转角的选取：由于一次拍摄的范围约为108nm。选择不同的光栅转角就选择不同的波段。光栅转角的选取不需要特别精确，能包含需要的谱线就行了。
- 选择方法：利用Na的特征谱线。如找到某光栅转角对应的拍摄波段为580nm~680nm，只要把Na双黄线移到镜头短波端。如果需要的是600~700nm，则在此基础上再移过一点，使得镜头内看不到双黄线，但还能看到610nm左右的Na线就可以了

底片1

	光栅转角821 板移 14		787 22		728 30	
	光阑	曝光 时间s	光阑	曝光 时间s	光阑	曝光 时间s
Na灯	7	9	7	36	7	9
Na	4	36	4	45	4	36
Na	6	20	6	40	6	20
C	3	30	3	30	3	30
Fe	2,5,8	25	2,5,8	25	2,5,8	25

底片2

	光栅转角	828	790
	板移	14	25
	哈德曼光阑	曝光时间s	曝光时间s
Li	1	20	20
C	3	30	30
K	4	30	35
Fe	2, 5, 8	25	25
Li	6	25	25
K	9	35	40
Na	7	40	40

底片3

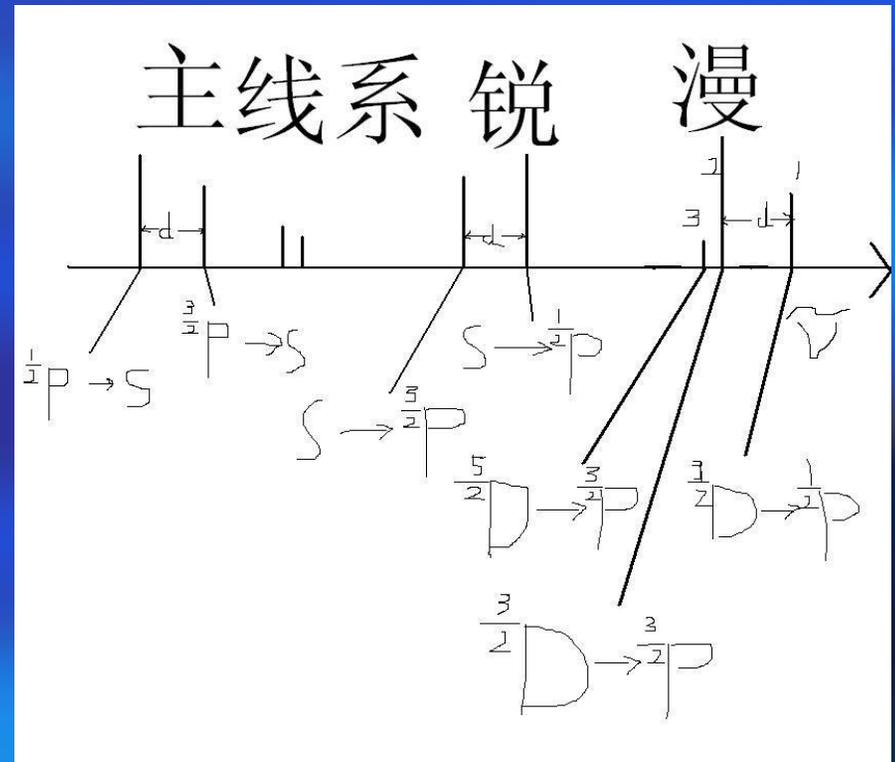
	光栅转角	759	723
	板移	14	25
	哈德曼光阑	曝光时间s	曝光时间s
Na	1	40	40
Li	3	25	25
Li	6	28	30
C	9	30	30
K	4	42	48
K	7	48	53
Fe	2,5,8	25	25

底片分析

理论上碱金属光谱的主线系，
锐线系为双线结构，漫线系
为三线结构

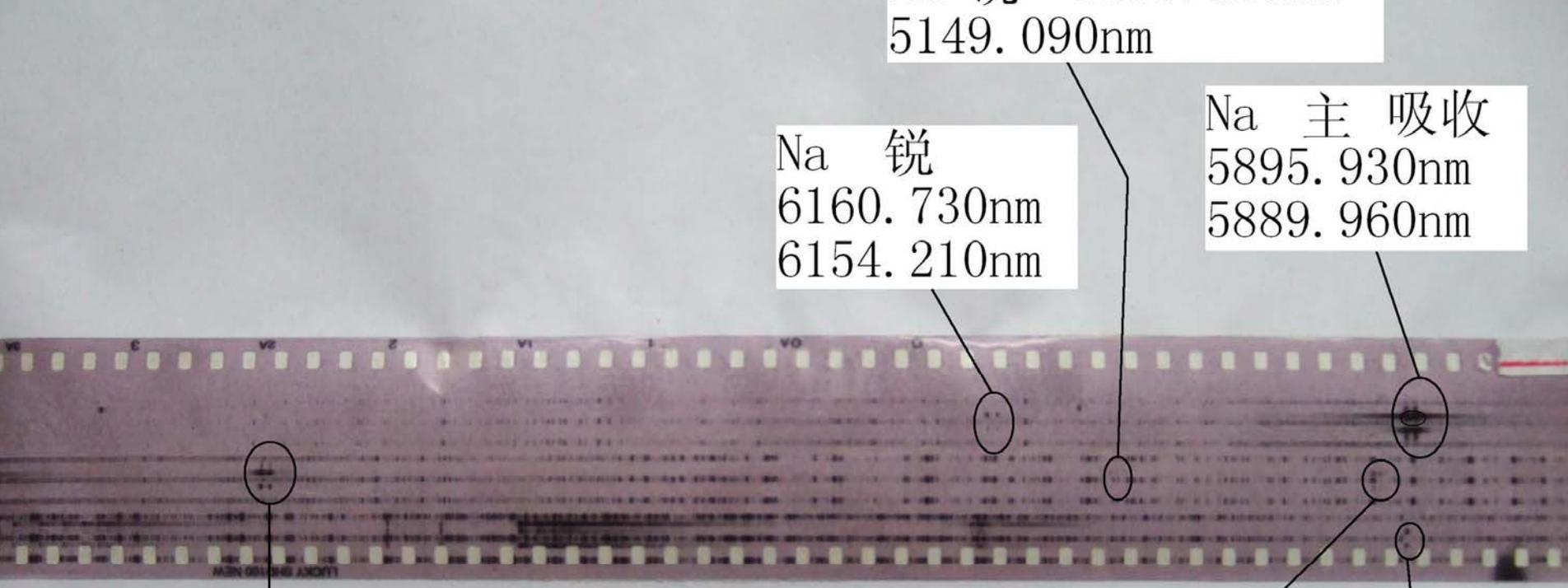
锐线系各对线的间距相等，且
等于主线系第一对线的间
距，且与漫线系中的1, 2
线间距也相等

- 吸收线是由于激发的原子辐射的光子被处于基态的原子吸收产生共振吸收



底片分析

- 钠光谱能观察到都是双线，其中漫线系是因为三线结构中的两条靠的很近而出现一细一宽的结构。在拍摄范围内，主线系两对，锐线系漫线系各两对。（其中有一对吸收线）
- 由于锂原子光谱各线间距很近，只能观察到单线，一条是吸收线
- 钾光谱观察到两对双线，两对“四线”（靠得很近），钾的吸收线在红外波段，不在拍摄范围之内。



5149.090nm

Na 锐
6160.730nm
6154.210nm

Na 主吸收
5895.930nm
5889.960nm

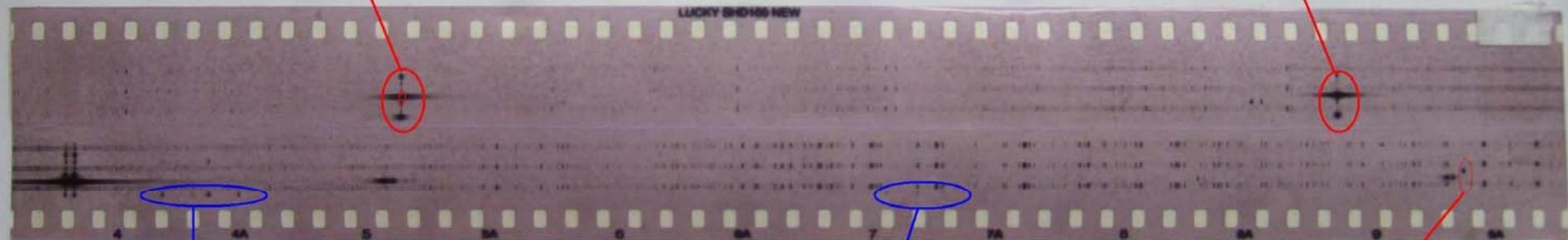
Na 漫
5688.220nm
5682.670nm

Na 漫
4982.870nm
4978.160nm

Na 主
3302.840nm
3302.340nm

Li 主吸收
666.1392nm

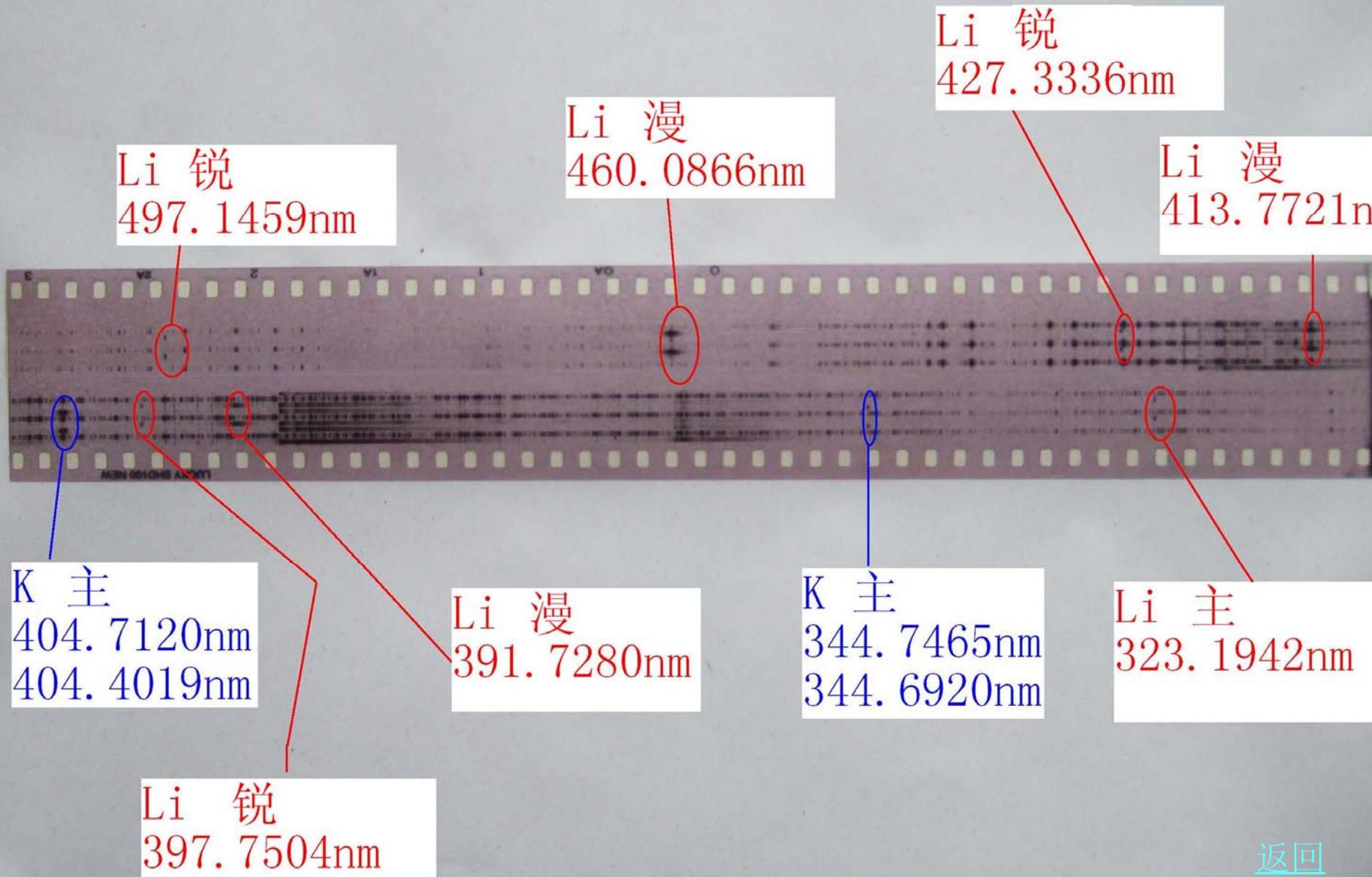
Li 漫
610.2961nm



K 583.0084nm;
581.0049nm;
579.9728nm;
578.0158nm

K 535.9844nm;
534.3347nm;
533.9928nm;
532.3607nm

Li 锐
497.1459nm



量子缺计算

- 查里德堡表法

$$\Delta\sigma_n = \sigma_{n+1} - \sigma_n$$

- 利用 $\Delta\sigma_n$ 找出其在理德堡表中的相应位置，进而利用线性插值求出 a ，得到相应的有效量子数 n^* ， n^* 为 $m+a$ ， m 为整数部分， a 为小数部分

- 迭代法

$$\Delta\sigma = \frac{R}{n^{*2}} - \frac{R}{(n^*+1)^2}$$

- 迭代式： $x_n = x_{n-1} - \frac{f(x_{n-1})}{f'(x_{n-1})}$
- 利用 `mathematica` 中的内部函数 `FindRoot` 求解上述方程就可以得到有效量子数

K谱分析

1	K1	K2	K3	K4
波数 cm-1	171 52. 40	172 10. 41	172 42. 22	173 00. 59

2	K1	K2	K3	K4
波数 cm-1	186 57. 26	187 14. 86	187 26. 84	187 84. 26

3	K1	K2
波数 cm-1	24708. 93	24727. 88

4	K1	K2
波数cm-1	29006. 80	29011. 40

- 由于钾谱的未知性，要计算其量子缺，必须分析谱线特征和主量子数。经计算得1(2)中 k_1 和 k_2, k_3 和 k_4 的能级间隔均为 $57.7/\text{cm}$.与 $4p(j=1/2, j=3/2)$ 的间距相等。
- 主线系 $4p \rightarrow 4s$ 为 $766.4\text{nm}, 769.9\text{nm}$.波数差为 $57.7/\text{cm}$
- 所以1,2中四对谱线都为漫（锐）线系中的一种，且1（2）中各为一对漫线系和一对锐线系。从间距来看，3，4都是主线系。
- 由 $4p \rightarrow 4s$ 和3计算得 n^* 为2.22和3.22。所以 $n=4$ 对应2.22， $n=5$ 对应3.22， $\Delta p=1.78$.由3和4计算得 n^* 为3.26和4.26.所以 $n=5$ 对应3.26， $n=6$ 对应4.26， $\Delta p=1.74$.

- 再来分析1, 2, 由于1 (2) 中两对谱线相距很近, 不妨各取一对来看。计算得有效量子数为4.80, 5.80. 由此可知, 1 (2) 中的 n^* 在4.80和5.80左右。 Δd 应为0.2, 1.2, 2.2.... 考虑到漫线系 Δd , Li为0.00, Na为0.01, K也应较小, 估计为0.20.
- 利用 $\tilde{\nu} = \frac{R}{(4-\Delta p)^2} - \frac{R}{(n-\Delta d)^2}$ 计算得
- $4d \rightarrow 4p \quad \tilde{\nu} = 14266.09/\text{cm}$ 不在可拍摄范围
- $5d \rightarrow 4p \quad \tilde{\nu} = 17101.76/\text{cm}$ 与1中相符
- $6d \rightarrow 4p \quad \tilde{\nu} = 18602.04/\text{cm}$ 与2中相符
- 分析锐线系: $n - \Delta s = 4.80(5.80) \quad \Delta s > \Delta p = 1.76$ 则4.80对应的 $n > 6.56$ 取 $n=7$, $\Delta s=2.20$ 较符合, 若取 $n=8$, $\Delta s=3.20$, 与 $\Delta p=1.76$ 相差太大, 不符。 所以锐线系对应的主量子数为7和8, 即 $7s \rightarrow 4p, 8s \rightarrow 4p$.

- 根据能量最低原理, $E(7s) > E(5d)$
 $E(8s) > E(6d)$ 所以至此钾谱分析成功。
- 1. k_1, k_2 对应 $5d \rightarrow 4p$
- k_3, k_4 对应 $7s \rightarrow 4p$
- 2. k_1, k_2 对应 $6d \rightarrow 4p$
- k_3, k_4 对应 $8s \rightarrow 4p$
- 3. k_1, k_2 对应 $5p \rightarrow 4s$
- 4. k_1, k_2 对应 $6p \rightarrow 4s$

Li

计算方法	里德堡表法			迭代法(mathematica)		
	n	n*	Δ	n	n*	Δ
主线系	2	1.97	0.03	2	1.96541	0.03459
锐线系	4	3.60	0.40	4	3.59805	0.40195
	5	4.55	0.45	5	4.54770	0.45230
漫线系	3	3.00	0.00	3	2.99679	0.00321
	4	4.00	0.00	4	4.00261	0.00261
	*	5	5.02	0.02	5	5.01781

中， $n^ > n$ ，是由另外的原因引起（1）

教材（2）上的近似参考值是： $\Delta s = 0.41$ ， $\Delta p = 0.04$

Na

计算方法	里德堡表法			迭代法(mathematica)		
	n	n*	Δ	n	n*	Δ
主线系	3	2.11	0.89	3	2.10956	0.89044
	4	3.13	0.87	4	3.12882	0.87118
锐线系	5	3.65	1.35	5	3.64571	1.35429
漫线系	4	3.99	0.01	4	3.98789	0.01211

教材 (2) 上提供的近似参考值是: $\Delta s=1.37$,
 $\Delta p=0.88$, $\Delta d=0.01$

K

计算方法	里德堡表法			迭代法(mathematica)		
	n	n*	Δ	n	n*	Δ
主线系	4	2.22	1.78	4	2.21870	1.78130
	5	3.26	1.74	5	3.25659	1.74341
锐线系	7	4.82	2.18	7	4.81948	2.18052
漫线系	5	4.80	0.20	5	4.79553	0.20447

计算结果分析

- 从上面的表格中可以看出,对于同一原子而言, ΔI 随 I 的减小而增大,即 I 越小, ΔI 越大.且从Li到K, ΔI 呈现出整体上升的趋势.
- 究其原因可从两方面考虑,原子实极化和电子的轨道贯穿效应.由于价电子的存在,使原子实中电子的负电中心和带正电的核会发生微小的相对移动,从而使原子实发生极化,形成一电偶极子.极化而成的电偶极子的电场有反作用到价电子上,产生附加吸引力,使能量降低.

- 我们知道对于n和l不同的轨道影响是不一样的,n小的轨道造成的极化强些.同一n值,l小的轨道中有一部分离原子实更近,引起较强的极化,使能量下降的更多.通过

$$E = -hcT = -hc \frac{R}{n^{*2}} = -hc \frac{R}{(n - \sigma l)^2}$$

- 可以看出在n相同时,l越小时能量降低得越多,从而得到量子缺 Δl 越大.

- 再从电子轨道贯穿效应来分析.当 l 越小时越容易发生轨道贯穿,使 Z^* 变大($Z^* > 1$).而 $Z^* = n/n^*$, l 越小时(n 相同), Z^* 越大,使得 n^* 越小,从而有 Δl 越大.在实验数据中已经体现出来了.
- 从Li到K, Δl 呈现整体上升的趋势. 主要原因在于原子实包含的电子越来越多,即使是贯穿能力很弱的d轨道,只要有一些偏离就会使 Z^* 变化很大,从而使 Δl 增大很多.更不用说s,p这种贯穿能力很强的会有多大的量子缺了.

精细结构分析

- Na的3P能级分裂: $\Delta E = 2.1 \times 10^{-3} \text{ eV}$
- K的4P能级分裂: $\Delta E = 7.2 \times 10^{-3} \text{ eV}$
- 两值均与各原子物理教材上给出的值一致。

精细结构分析

然而，当我们用一般的类氢的精细结构分裂公式
理论计算能级间隔时

$$\Delta E = \frac{R h c \alpha^2 Z^{*4}}{n^3 l(l+1)}$$

以Na3p为例： $Z^*=n/n^*=3/2.11=1.42$

$$\Delta E = 5.5 \times 10^{-5} \text{ eV}$$

与实际测得的相差了两个数量级。而当我们用查得的Li的谱线
值计算时，发现此公式符合较好，说明此公式对于核电荷数
大的情况不适用。也就是说在核电荷数大的情况下除了自旋
轨道耦合和相对论修正以外还有其他原因影响精细结构，但
我们并没有找到更好的能与实验结果符合的理论公式，这也
是需要进一步研究的地方。

总结

通过本次实验，我们成功的拍得了清晰的Li, Na, K原子光谱，并且用两种不同的方法计算出各能级的量子缺，结果与理论值也相符较好，还分析了各能级的精细结构，通过计算验证了我们测量值准确性。分析Li, Na, K原子光谱验证了原子实极化和轨道贯穿对碱金属原子能级的影响。

最后要感谢霍剑青老师和谈尔强老师对我们的指导和帮助，是他们让我们明白了怎样做好实验。

主要参考文献

- 1. 《原子物理学》 褚圣麟
- 2. 《近代物理学》 徐克尊等
- 3. 《大学物理实验》 第二版

THANK YOU