

■ 氢原子光谱

光谱是光的频率成分和强度分布的关系图,它是研究物质微观结构的重要途径之一.它广泛应用于化学分析、医药、生物、地质、冶金、考古等部门.常用的光谱有吸收光谱、发射光谱和散射光谱,涉及的波段从X射线、紫外光、可见光、红外光、到微波和射频波段.本实验通过测量氢原子在可见光波段的发射光谱,使大家了解光谱与微观结构(能级)间的联系和光谱测量的基本方法.

目的要求

1. 测定氢原子巴耳末系发射光谱的波长和氢的里德伯常数;
2. 了解氢原子能级与光谱的关系,画出氢原子能级图;
3. 了解光学多通道分析器的原理和使用方法.

实验原理

图 34-1 是氢原子的能级图. 根据玻尔理论, 氢原子的能级公式为:

$$E(n) = -\frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^3 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (34-1)$$

式中 $\mu = m_e / (1 + m_e / M)$ 称为约化质量, m_e 为电子质量, M 为原子核质量. 氢原子的 M / m_e 等于 1836.15.

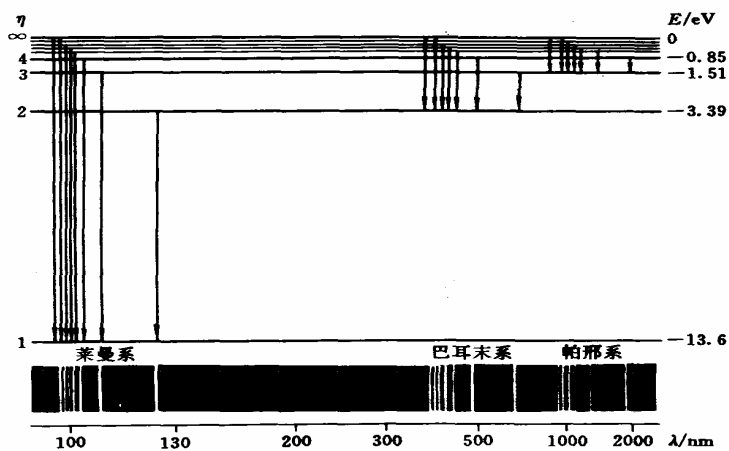


图 34-1 氢原子能级图

电子从高能级跃迁到低能级时, 发射的光子能量 $h\nu$ 为两能级间的能量差,

$$h\nu = E(m) - E(n) \quad (m > n) \quad (34-2)$$

如以波数 $\sigma = 1/\lambda$ 表示, 则上式为

$$\sigma = \frac{E(m) - E(n)}{hc} = T(n) - T(m) = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (34-3)$$

式中 R_H 称为氢原子的里德伯常数, 单位是 m^{-1} , $T(n)$ 称为光谱项, 它与能级 $E(n)$ 是对应的. 从

R_H 可得氢原子各能级的能量

$$E(n) = -R_H ch \cdot \frac{1}{n^2} \quad (34-4)$$

式中 $h = 4.13567 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$, $c = 2.99792 \div 10^8 \cdot \text{s}^{-1}$

从图 34-1 可知, 从 $m \geq 3$ 至 $n=2$ 的跃迁, 光子波长位于可见光区. 其光谱符合规律

$$\sigma = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad m = 3, 4, 5 \dots, \quad (34-5)$$

这就是 1885 年巴耳末发现并总结的经验规律, 称为巴耳末系. 氢原子的莱曼系位于紫外, 其它线系均位于红外.

仪器介绍

光学多通道分析器 (Optical Multichannel Analyzer, OMA) 如图 34-2 所示.



利用现代电子技术接收和处理某一波长范围 ($\lambda_1 \rightarrow \lambda_2$) 内光谱信息的光学多通道检测系统的基本框图如图 34-3 所示.

入射光被多色仪色散后在其出射窗口形成 $\lambda_1 \rightarrow \lambda_2$ 的谱带. 位于出射窗口处的多通道光电探测器将谱带的强度分布转变为电荷强弱的分布, 由信号处理系统扫描、读出、经 A / D 变换后存贮并显示在计算机.

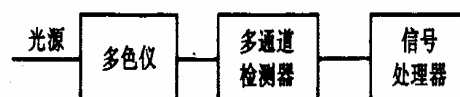


图 34-3 OMA 框图

OMA 的优点是所有的像元 (N 个) 同时曝光, 整个光谱可同时取得, 比一般的单通道光谱系统检测同一段光谱的总时间快 N 倍. 在摄取一段光谱的过程中不需要谱仪进行机械扫描, 不存在由于机械系统引起的波长不重复的误差; 减少了光源强度不稳定引起的谱线相对强度误差; 可测量光谱变化的动态过程.

多色仪及光源部分的光路见图 34-4. 光源 S 经透镜 L 成像于多色仪的入射狭缝 S_1 , 入射光经平面反射镜 M_1 转向 90° , 经球面镜 M_2 反射后成为平行光射向光栅 G. 衍射光经球面镜 M_3 和平面镜 M_4 成像于观察屏 P. 由于各波长光的衍射角不同, 在 P 处形成以某一波长 λ_0 为中心的一条光谱带, 使用者可在 P 上直观地观察到光谱特征. 转动光栅 G 可改变中心波长, 整条谱带也随之移动. 多色仪上有显示中心波长 λ_0 的波长计. 转开平面镜 M_4 可使 M_3 直接成像于光电探测器 CCD 上, 它测量的谱段与观察屏 P 上看到的完全一致.

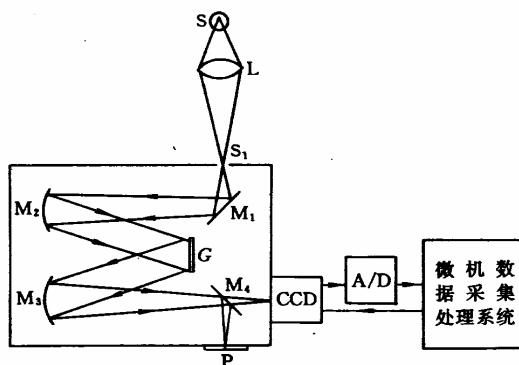


图 34-4 OMA 光路图

CCD 是电荷耦合器件 (Charge-Coupled Device) 的简称, 是一种以电荷量表示光强大小, 用耦合方式传输电荷量的器件, 它具有自扫描、光谱范围宽、动态范围大、体积小、功耗低、寿命长、可靠性高等优点。将 CCD 一维线阵放在光谱面上, 一次曝光就可获得整个光谱。目前, 二维面阵 CCD 已大量用于摄像机和 数字照相机。

CCD 的结构如图 34-5 所示, 衬底是 P 型 Si, 硅表面是一层二氧化硅薄膜, 膜上是一层金属作电极, 这样硅和金属之间形成一个小电容。如果金属电极置于高电位, 在金属界面积累了一层正电荷, P 型半导体中带正电荷的空穴被排斥, 只剩下不能移动的带负电荷的受主杂质离子, 形成一耗尽层, 受主杂质离子因不能自由移动对导电作用没有任何贡献。在耗尽区内或附近, 由于光子的作用产生电子-空穴对, 电子被吸引到半导体与 SiO₂ 绝缘体的界面形成电荷包, 这些电子是可以传导的。电荷包中电子的数目与入射光强和曝光时间成正比, 很多排列整齐的 CCD 像元组成一维或二维 CCD 阵列, 曝光后一帧光强分布图将成为一帧电荷分布图。

我们采用的是具有 2048 个像元的 CCD 一维线阵, 其光谱响应范围为 200~1000nm, 响应峰值在 550nm, 动态范围大于 2¹⁰。每个像元的尺寸为 1414μm×14μm, 像元中心距为 14μm, 像敏区总长 28.672mm。多色仪中 M₂, M₃ 的焦距为 302mm, 光栅常数为 1 / 600mm, 在可见光区的线色 $\Delta\lambda/\Delta l$ (光谱面上单位宽度对应的波长范围) 约 5.55 nm / mm, 由此可知 CCD 一次测量的光谱范围为 5.55×28.67 约为 159nm。光谱分辨率即两个像元之间波长相差约 0.077nm。在 OMA 中每个像元称为一“道”, 本实验的系统是 2048 道 OMA。

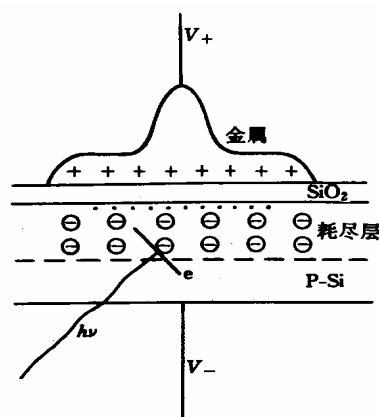


图 34-5 CCD 示意图

每次采样(曝光)后每个像元内的电荷在时钟脉冲的控制下顺序输出, 经放大、模数(A/D)转换, 将电荷量即光强顺序存入采集系统(微机)的寄存器, 经微机处理后, 在显示器上就可看到我们熟悉的光谱图。移动光谱图上的光标, 屏上即显示出光标所处的道数和相对光强值。

使用者可通过屏幕提示来操作采集系统, 一般操作界面主窗口下包括的菜单项有:

- (1) 文件—主要提供文件打开 / 关闭、结果打印和程序退出等功能。
- (2) 运行—主要包含一些数据采集子菜单项, 如实时采集、背景采集和改变起始波长等。
- (3) 数据处理—主要提供对采集到的光谱数据进行操作处理的功能, 如定标、平滑、扩展、数据读取和两谱图的加减等。定标就是用光标从光谱中找出各已知波长的谱峰所处的道

数，并输入相应的波长值，计算机用最小二乘法拟合道与波长的关系，拟合后横坐标由原来的道数标度变为波长标度。

(4) 设置一用来修改 CCD 的工作参数和显示模式，如曝光时间、平均次数、累加次数和显示范围等。增加曝光时间、平均次数和累加次数可增加信噪比和提高弱峰的计数，但设置曝光时间时要考虑 CCD 动态范围的限制。

(5) 帮助——提供在线帮助。其他详细说明见仪器说明书。

实验内容

由于 H_{α} 线的波长为 656.28nm， H_{δ} 线为 410.17nm。波长间隔达 246nm，超过 CCD 一帧 159nm 的范围。所以要分两次测量。第一次测量 H_{β} 、 H_{γ} 和 H_{δ} 三条线，第二次单独测量 H_{α} 线。第一次测量时用汞灯的 546.07nm(绿光)、435.84nm(蓝光)、404.66nm(紫光)等谱线作为标准谱线来定标；第二次用汞灯的 546.07nm、576.96nm(黄光)，579.07nm(黄光)及三条紫外光的二级光谱线 $312.567 \times 2 = 625.13\text{nm}$ 、 $313.17 \times 2 = 626.34\text{nm}$ 和 $334.17 \times 2 = 668.34\text{nm}$ 来定标。

具体步骤如下：

1. 将多色仪起始波长调到 390nm，入射狭缝 S，的宽度为 0.1 mm。
2. 用笔形汞灯作光源，调节 L，S 与多色仪共轴，并令光源 S 成大像于入射狭缝处。这时在多色仪的观察屏 P 上观察到清晰、明亮的水银谱线。
3. 转动 M_4 ，使光谱照到 CCD 上。调节入射狭缝，使谱线变锐，选择适当的曝光时间以获得清晰、尖锐的光谱图。由于谱线强度不同，对不同的谱线可选用不同的曝光时间。
4. 用汞灯的几条标准谱线定标，使横坐标表示波长 (nm)。
5. 改用氢灯，转动 M_4 ，使谱线成像在观察屏 P 上，调节氢灯的位置，使谱线强度为最强。
6. 转动 M_4 ，测量 H_{β} 、 H_{γ} 和 H_{δ} 的波长。
7. 将多色仪的起始波长调至 540nm，用汞灯定标后，测出 H_{α} 线的波长。

数据处理

1. 列出数据表

	H_{α}	H_{β}	H_{γ}	H_{δ}
m				
$\lambda(\text{nm})$				
$\delta(\text{m}^{-1})$				
$-1/m^2$				

2. 根据式 (34-3) 用线性拟合求出 R_n ，
3. 根据式 (34-4) 画出 $n=1, 2, 3, \dots, 6$ 及 n 为 ∞ 的能级图。单位用 eV，小数后取 2 位。并标出 H_{α} 、 H_{β} 、 H_{γ} 和 H_{δ} 各线是对应哪两个能级的跃迁。

