浅谈里德伯常数

朱　利　军

(苏州大学物理系　江苏　215006)

1. 里德伯常数的由来

用光谱仪分析氢放电管和某些星体的光谱, 即可获得H 原子光谱。瑞士科学家巴末尔长期研究原子光谱线。1884 年 6 月 25 日在巴塞尔自然科学协会的演讲中, 他公布了一个关于氢光谱波长规律的经验公式。同年又发表在当地的一个刊物上, 1885 年又刊载在《物理杂志》上, 他根据实验结果得出在可见光区的氢光谱分布规律的经验公式:

$$\lambda = B\frac{n^2}{n^2-2^2},$$

式中 B 是一常数, 等于 3645.6 纳米; n 为大于 2 的正整数, 当 $n=3、4、5、6、\cdots\cdots$时, 上式即给出氢光谱中可见光部分的四条谱线的波长, 分别称为 H_α、H_β、H_γ、H_δ 谱线, 上式给出的一组谱线称为巴末尔线系。

瑞典物理学家里德伯在对许多元素光谱的研究中整理了大量的光谱数据, 里德伯发现, 如改用单位长度内的波长数, 即波数 ν, $\nu=1/\lambda$ 来表示光谱, 各谱线的波数可以用两个光谱项 $T(n)$ 的差值来表示即 $T(n)=R/n^2$, $\nu=T(n_1)-T(n_2)$, 式中 $R=4/B$, n_2 为大于 n_1 的整数。

当 $n_1=1$ 时, 赖曼线系为 $\nu=\frac{1}{\lambda}=R\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{n^2}\right)$, $n\geqslant 2$

当 $n_1=2$ 时, 巴末尔线系为

$$\nu=\frac{1}{\lambda}=R\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{n^2}\right),\ n\geqslant 3$$

当 $n_1=3、4、5$ 时, 分别为帕邢系、布喇开系、普丰特系, 式中 R 为里德伯常数。

1913 年 2 月, 玻尔得知氢原子光谱线的经验表达式(巴末尔公式)后, 在 3~ 11 月间连续发表了四篇关于氢原子理论的文章。根据玻尔的氢原子理论, 里德伯常数不再是一个经验常数, 而可以由基本物理常数精确地计算得 $R=2\pi^2e^4m_e/ch^3$, 式中 m_e、e 分别是电子的质量和电荷, c、h 分别是真空中的光速和普朗克常数。

玻尔在 1914 年讨论了氢核(质子)的质量不是无穷大时的情况, 当电子绕核运动时, 核不是固定不动的, 而是绕核与电子的质心运动。设核的质量为 m, 则上式中的质量 m_e 要用折合质量 $\mu(=m_em/(m_e+m))$来代替。因此氢原子的里德伯常数为

$$R_H=\frac{2\pi^2e^4}{ch^3}\mu,$$

相应于原子核质量 $m\to\infty$时的常数为

$$R_\infty=\frac{2\pi^2e^4}{ch^3},$$

$$R_H=R_\infty\frac{1}{1+\frac{m_e}{m_H}},$$

它比最高速率小 16%。这是可以理解的: 8 月上旬和 9 月下旬, 火星视运动处于"留"的附近, 尽管此间火星仍是逆行, 但逆行速率要比 0.277°/天小得多, 如图 1 所示。

在我们观看火星极亮的期间, 瑞士国际管理开发研究院发表了 2003 年度《洛桑报告》。这份在国际上颇具影响的报告认为: 中国的科技投入已基本上与经济发展水平相适应, 科技投入已不再是制约科技竞争力的瓶颈。现在的问题是: 如何充分地利用有限的科技资源, 实现科技产出的最大化。我国的科学论文数量增长很快, 但在世界范围内的影响力仍非常有限(平均单篇引用率世界排名第 66 位)。更值得关注的是: "学校科学教育状况"和"青年对科技的兴趣"两项指标的排名, 我国在 2003 年度均有下降。

动感观星, 有进有退, 不足为怪。同样, 我国的科技竞争力, 名次有升有降, 也是很自然的, 毕竟人家也在进步。有关专家认为, 为保证我国科技竞争力的持续发展, 必须进行科学精神的重建: 尊重历史, 相信实验, 崇尚理性, 脚踏实地, 持之以恒, 厚积薄发, 让促进科技的环境建设永远对准先进文化的发展方向。

以后就把上式中的 R_∞ 称为里德伯常数。

2. 里德伯常数精度的提高

里德伯把巴末尔公式改写成更简洁便于推广的形式 $\nu = R_H(1/2^2 - 1/n^2)$, $n = 3、4、5、6 \cdots\cdots$, 其中氢的里德伯常数 $R_H = 4/B = 1.0967758 \times 10^{-7} m^{-1}$。

在激光出现前较长一段时间里, 传统光谱学似乎已来到一堵难以逾越的高墙跟前。我们知道, 判断光谱学是否能发展与分辨率和探测灵敏度能否进一步提高有关。而阻碍各种传统光谱术在分辨率和灵敏度方面取得进展的根本原因是, 它们只能使用激光以外的普通光源, 而且必须利用棱镜或光栅等分光元件。

和普通光一样, 激光的相干性也包括时间相干性和空间相干性, 对激光器来说, 它所发射的激光的单色性是很好的, 即激光的频宽非常小, 激光的相干时间很大, 即激光的时间相干性是很好的。同时, 又由于激光器的衍射作用, 使激光的空间相干性提高了, 这样就大大提高了激光的相干长度。

随着激光的出现, 这种单色性、方向性和亮度均极高的新光源在光谱学领域中引起了一场变革。

1970 年以后, 由于射频波谱学及激光技术的发展, 使古老的光谱学获得了新生, 由激光光谱学为代表的现代光谱学得到了创立和发展。激光对于光谱学的发展起着极大的作用, 光谱学的许多技术已被新方法所改进和完善, 其分辨率比传统光谱学有了极大的提高。激光光谱技术具有远远超过传统光谱技术的高分辨率和灵敏度, 它极大地推动了量子电动力学的发展, 在氢原子的理论研究方面, 里德伯常数的理论计算值的精确度有了很大的提高, 达到 10^{-11} 以上。

里德伯常数 $R_\infty = \alpha^2 m_e c/2h$ 也可作直接测定。1990 年利用测定氢光谱波长达到了 10 位有效数字。国际科协联合会在 1996 年成立了科学技术数据委员会(the Committee on Data for Science and Technology, 简称 CODATA) 以确认基本常数并推广应用。CODATA 为此在 1969 年设立基本常数任务组, 其任务是"定期的、及时的为科技委员会提供一套面向国际的自洽的、建立在所有现存的相关数据基础上的物理和化学的基本常数及转换因子的数值"。CODATA 分别于 1973 年、1986~ 1987 年、1999~ 2000 年发表了 3 套常数和转换因子的数值。最近的一套也称作 1998 年推荐值, 在这套推荐值中 R_∞ 为 $10973731.534(13)\ m^{-1}$。

在 1990 年后, 各国改为测定光波的频率, 里德伯常数的精度提高了二个数量级。通过对氢和氘能级的理论和实验的比较, 里德伯常数 R_∞ 基本确定, 例如, 关于氢的 $1S-2S$ 跃迁频率的方程

$$\nu_H(1s_{1/2} - 2s_{1/2}) = \frac{3}{4}R_\infty c\left[1 - \frac{m_e}{m_p} + \frac{11}{48}\alpha^2 - \frac{28}{9}\frac{\alpha^3}{\pi}\ln\alpha^{-2} - \frac{14}{9}\left(\frac{\alpha R_p}{\lambda_c}\right)^2 + K\right]$$

在式子中 m_p 为质子质量, R_p 为质子半径的均方根, λ_c 为电子的康普顿波长除以 2π。上面的理论表达式是近似的, 而且仅有 4 个修正项。表达式右边中括号内"1"后边的 4 个修正项都是由质量衰减、相对论、辐射、以及有限的质子大小的影响引起的。尽管如此, 此式仍然包含了里德伯常数的信息。

在 CODATA1998 年的调整中, 这种测跃迁频率值的方法得以使用, 测得 $\nu_H(1s_{1/2} - 2s_{1/2}) = 2466061413187.34(84)\ kHz$, 它的相对不确定度为 3.4×10^{-13}。在 1998 年的调整中, 包括了 23 个氢或氘的跃迁频率或频率差, 在调整中使用的能级的理论表述是根据许多分析计算和精确数值估计。CODATA1998 年的推荐值 $R_\infty = 10973731.568545(83)\ m^{-1}$, 精度比 1986 年提高了 157 倍, 达 13 位有效数字。

3. 里德伯常数的意义

基本物理常数的确定及其精密测定与物理学的发展起着相互促进的作用。许多物理现象的发现和定律的创立, 都与基本物理常数有着密切的联系。物理常数总是伴随物理学基本定律的发现而确立的, 而这些常数的测定既是对物理规律的有力验证, 又使应用物理公式作许多具体数值计算成为可能。物理的新成果常为提高物理常数的精度提供条件, 而高精度的测量又可能为新的科学发现准备好基础。

我们已经知道, 里德伯常数 $R_\infty = \alpha^2 m_e c/2h$, 其中 α 为精细结构常数, m_e 为电子质量, c 为真空中的光速, h 为普朗克常数。我们将里德伯常数定义式变形得电子质量表达式 $m_e = 2hR_\infty/\alpha^2 c$, 从电子质量表达式中我们不难看出里德伯常数的定义是电子质量的关键, 同时在其余各量精确度保持不变的前提下, R_∞ 的值越精确, 则电子质量 m_e 的值也越精确。通过对氢和氘的精确激光光谱测量, 测量的不确定性已经降到了非常低的水平, 由于1967年秒的定义使光的

碳纳米管储氢研究

张立波[1]　程锦荣[2]　黄德才[2]　赵　力[2]

([1]合肥学院数理系　安徽合肥　230022　[2]安徽大学物理系　安徽合肥　230039)

目前, 环境保护和能源短缺是影响社会可持续发展的两大重要问题。近代人类使用的能源主要是煤炭、石油和天然气。经济的发展和人类生活水平的提高, 对这些一次性能源的需求量在迅速增加, 它们的储量在迅速下降。另一方面, 这些化石燃料在使用过程中, 产生大量的有害物质, 如 CO_x、NO_x、SO_x 及碳氢化合物等, 导致严重的环境污染。因此, 世界各国都在努力地开发洁净的新能源。

氢能以其资源丰富、可再生、热效率高和可以不产生使用污染等特点格外受到关注。氢不仅可以从城市煤气和天然气中得到, 也可以通过生物细菌分解农作物秸秆和有机废水得到, 最主要是可以通过电解方法把氢从水中分解出来, 湖泊、江河、海洋就是"氢矿"。使用氢能不产生任何有温室效应的化学物质, 也不会引起酸雨和烟雾。以目前世界各国都在加紧研制的用氢作为能源的燃料电池汽车为例, 利用氢和氧化学反应, 产生的只是电、热和水蒸气, 惟一的副产品就是水, 真正达到零污染排放。水又是制氢的原料, 整个过程是循环和清洁的。燃料电池车工作过程不涉及燃烧, 无机械损耗, 比蒸汽机、内燃机等能量转换效率高得多。实验结果表明, 汽油机效率从油箱到车轮为 16%, 而氢燃料电池车为 60%, 效率提高近 4 倍。

使用氢能包括氢的生产、储存和运输、应用 3 个方面, 尤其以氢的储存最为关键。据悉, 美国能源部研究氢能利用的经费中约有 50% 用于氢的存储。现有的储氢方法主要有: 液化储氢、金属储氢、压缩储氢、吸附储氢, 但它们或因技术要求高, 或因成本高, 或因存储能力低而不能广泛推广使用。对于车用氢气存储系统, 国际能源署提出的目标是重量储氢密度(储氢重量比上系统重量) 大于5%、体积储氢密度应在 50 千克/米^3 以上。迄今为止, 除液氢外还没有一种固体储氢材料能满足这样的要求。

1991 年 5 月, 日本 NEC 公司的饭岛澄男发现并命名了碳纳米管。碳纳米管束具有丰富的纳米尺度的中空管内腔、间隙孔, 多壁碳纳米管还有管壁间隙, 这些都是可以储氢的天然微型容器。另外, 碳纳米管的化学性质稳定、质量密度小都符合作为储运容器的要求。联想到此前对多孔活性碳和碳纤维等碳吸附介质的储氢能力的研究成果, 科学家们预感到碳纳米管可能成为储氢的最理想材料。

碳纳米管结构特点

科学家根据用高分辨率扫描隧道显微镜观察到的碳纳米管结构, 认为碳纳米管可视为由六边形网格组成的石墨片卷曲成的无缝纳米级圆筒, 并提出用手性矢量 $\boldsymbol{c} = n\boldsymbol{a}_1 + m\boldsymbol{a}_2$ 表征其结构特点(图 1), 其中 n 和 m 为整数, $\boldsymbol{a}_1$ 和 $\boldsymbol{a}_2$ 为石墨晶格矢量。从石墨平面中一个碳原子指向另一个碳原子的矢量就

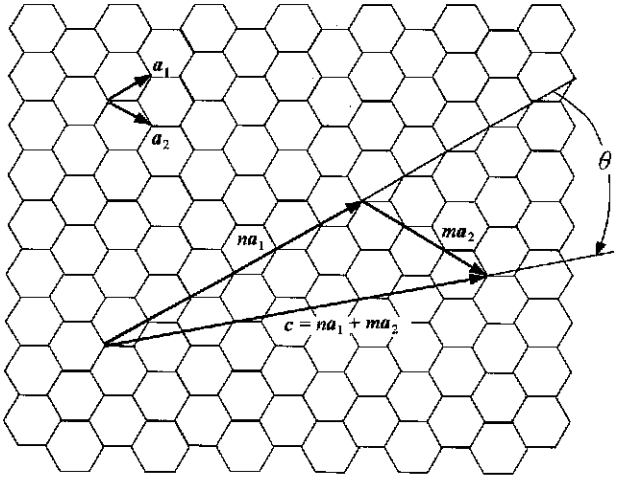

图 1　石墨片及手性矢量

跃迁频率与微波频率有了直接的关系。因此, 这种低不确定性的测量成为可能, 更进一步说, 使电子质量精度 1998 年是 1996 年的 11 倍成为现实, m_e 1998 年的推荐值是 $5.485799110(12) \times 10^{-4}$ u, 因此, R_∞ 精度的提高对于 m_e 精度的提高有着重要的意义; 又如, 谱线的分布规律及分裂与里德伯常数 R_∞、精细结构常数 α 有关。因此 R_∞ 精度的提高对于物理学及光学技术的发展起着极大的促进作用。

里德伯常数不仅自身很重要, 而且还是决定许多常数的基础, 提高它的精度具有深远的意义。