

# 里德伯常数的历史回顾和新进展

郭奕玲

(清华大学现代应用物理系)

里德伯常数是重要的基本物理常数。在原子物理学中,计算能级时离不开里德伯常数。许多常数都与它有联系,反映了光谱与原子结构之间的密切关系。它在基本物理常数的最小二乘法平差中,被列为辅助常数,是平差计算的基础。里德伯常数提出已经整整 100 年了。为了纪念这一重大成果,特作此文。

## 一、历史回顾

早在 19 世纪 50 年代,瑞典的光谱学家 Angstrom 通过火花放电的光谱观测,证实了 Fraunhofer 观察到的某些太阳谱线正是氢的谱线  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$  及  $H_\delta$ 。他精确地测量了这四根谱线的波长,有效数字达 5—6 位。1884 年,瑞士的中学数学教师 Balmer 从投影几何得到启示,提出可以用一个简单公式来代表这些谱线的波长:

$$\lambda = B \frac{m^2}{m^2 - 4},$$

式中  $m$  是大于 2 的任一正整数,

$$B = 3645.6 \times 10^{-7} \text{mm}.$$

1890 年,瑞典的里德伯 (Johannees Robert Rydberg, 1854—1919) 也独立地发现了这一规律<sup>[1]</sup>,不过,他的公式是通过多种元素的光谱进行整理后得到的,比 Balmer 公式更为普遍。用现代的形式,里德伯公式可表示成

$$\frac{1}{\lambda} = R \left[ \frac{1}{(n_1 + \delta_1)^2} - \frac{1}{(n_2 + \delta_2)^2} \right],$$

式中  $n_1, n_2$  是正整数,  $\delta_1, \delta_2$  是小数,  $R$  是一与元素无关的常数,后来就叫里德伯常数。如果取  $n_1 = 2, n_2 = 3, 4, \dots, \delta_1 = \delta_2 = 0$ , 则这个公式就成了 Balmer 公式。1890 年,里德伯给出的常数值为  $109721.6 \text{ cm}^{-1}$ , 数据的精确度在

当年可以说是首屈一指,这只有在光谱领域才能达到。

然而,这些公式一直停留在经验公式的水平上,直到 1913 年才由玻尔给出理论解释。玻尔集量子假说、卢瑟福的有核原子模型和光谱学三项伟大成果于一体,提出了定态跃迁原子模型。由此证明氢原子的定态能量可表示成

$$E = - \frac{m e^2}{2 \hbar n^2},$$

其中  $m, e$  分别为电子的质量与电荷,  $\hbar$  是普朗克常数除以  $2\pi, n$  是主量子数。这里用的是 cgs 单位制,如果要用 SI 制,需要在公式的右边乘以  $\left(\frac{\mu_0 c}{4\pi}\right)^2$ 。

当电子从状态  $n_2$  跃迁到状态  $n_1$  时,辐射的波长  $\lambda$  可根据  $E_{n_2} - E_{n_1} = h\nu$  得

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{m e^4}{4\pi \hbar^3 c} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right),$$

式中括号前的分式  $\frac{m e^4}{4\pi \hbar^3 c}$  相当于无穷大核质量的里德伯常数  $R_\infty$ 。以基本常数  $m, e, h, c$  代入,所得  $R_\infty$  与实验结果在误差范围内相符。这一符合是对玻尔理论的有力支持<sup>[2]</sup>。

## 二、精细结构

然而,氢光谱实际上并不简单,它具有精细结构。早在 1892 年,美国的 Michelson 就用干涉方法发现了氢的  $H_\alpha$  线是由两个分量组成,其间距为  $0.014 \text{ nm}^{[3]}$ 。1916 年, Sommerfeld 在玻尔理论的基础上引入相对论修正,对谱线分裂作出解释。据此, Birge 在 1921 年和 1929 年先后两次计算出里德伯常数,其值分别为  $109736.9 \text{ cm}^{-1}$  和  $109737.42 \text{ cm}^{-1}$ 。

里德伯常数的精确性要进一步提高, 必须对光谱(特别是氢光谱)的精细结构进行详尽的理论探讨和实验观测。

1926年, 海森伯用量子力学推导出氢的光谱项, 证明谱线分裂的存在, 但结果与实验并不相符。

1928年, 在狄喇克提出的相对论量子力学中, 引入了电子的自旋, 由此可以精确地计算氢的光谱项。他证明  $H_\alpha$  的精细结构具有五个成分。

然而, 在1947年, 兰姆与 Retherford 用微波波谱方法精细测定氢的能级, 发现  $2^2S_{1/2}$  比  $2^2P_{1/2}$  高出  $0.033 \text{ cm}^{-1}$ , 与狄喇克理论值不一致。

兰姆移位的发现推动了量子电动力学(QED)的发展。经过 QED 修正后的狄喇克理论, 给出了氢谱线  $H_\alpha$  的精细结构(见图1), 从而可以精确计算各项跃迁的波数和强度。图1下方列出了  $H_\alpha$  的七个成分, 高度表示强度<sup>[4]</sup>。

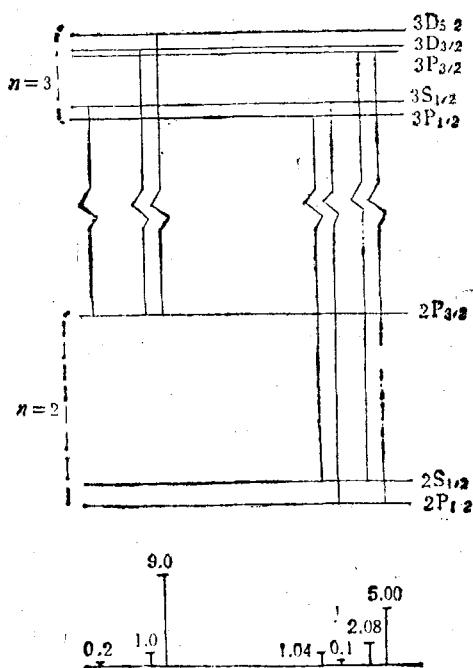


图1 氢谱线  $H_\alpha$  的精细结构

在激光光谱学出现以前, 人们实际上从未直接观测到氢光谱的精细结构, 这是因为原子

热运动会引起多普勒效应, 产生多普勒展宽, 使谱线宽度往往超过谱线精细结构本身的间距。另外, 由于原子相互碰撞造成的压力展宽和由于测不准关系引起的自然展宽, 也都会使谱线的细节淹没在难以消除的本底之中。人们只有根据理论分析, 努力创造条件把谱线宽度尽可能减小。

19世纪末, 瑞利详尽地研究了多普勒展宽的规律<sup>[5]</sup>, 推出谱线半宽公式:

$$(\Delta\nu)_{1/2} = 7.2 \times 10^{-7} \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} \nu_0,$$

其中  $\nu_0$  是谱线的波数,  $T$  是绝对温度,  $M$  是原子量。由此得知, 降低温度和高原子量(即以较重的元素代替氢)有助于减小谱线宽度。

1952年, Cohen 在作最小二乘法平差时, 考虑了兰姆移位效应。他根据 Houston 于1927年, Chu 于1939年和 Drinkwater 等人于1940年所得的光谱数据, 推出

$$R_\infty = 109737.309(12) \text{ cm}^{-1}.$$

其后20年, 尽管低温技术、同位素技术和光谱技术又有很大发展, 但里德伯常数测量工作的进展并不显著。1969年, Taylor 等人在作新的基本物理常数平差时<sup>[6]</sup>, 根据1968年 Csillag 在液氮温度下对氘的  $D_\beta$  等六根谱线的精确测量, 得

$$R_\infty = 109737.312(5) \text{ cm}^{-1}.$$

在液氮温度下, 用单电离氦做实验, 理应取得更好的结果, 但氦谱线的精细结构比氢要复杂得多。美国国家标准局的 Kessler 1972年做了这样的实验。他花了很大力气, 仍然没有得出氦的精细结构, 测到的只是精细结构的轮廓。他和别人一样, 只好把观测到的强度分布曲线与理论计算值比较, 从中计算里德伯常数。

在1973年平差中<sup>[7]</sup>, 给出的里德伯常数是

$$R_\infty = 109737.3177(83) \text{ cm}^{-1},$$

其不确定度仍然大于  $10^{-8}$ 。

### 三、激光给光谱学带来了新生

激光器是60年代发明的, 很快得到了广泛

应用。人们期待着激光能促进里德伯常数的测量。如果有这样一种光源，可以产生频率连续可调、宽度极窄而又有足够强度的单色光，用扫描的方法来探测物质的吸收特性，就有可能免去光谱仪，以更高的灵敏度探测光谱的精细结构。

这一愿望到 70 年代终于实现了。1972 年，Hänsch 在氮抽运的染料激光器的光路中用一只望远镜散焦，获得了连续可调频的单色相干光源<sup>[8]</sup>。两年后，他和合作者用饱和吸收光谱法测量氢的  $H_\alpha$ ，消除了多普勒展宽，直接显示了谱线的精细结构，使里德伯常数的测量跃上一个新台阶，得

$$R_\infty = 109737.3143(10)\text{cm}^{-1},$$

比一年前的最小二乘法平差精确度提高了八倍<sup>[9,10]</sup>。

以后在饱和吸收光谱法的基础上又发展了多种消多普勒展宽的新方法。例如，1976 年 Wieman 和 Hänsch 提出的偏振光谱法，可以在低密度和弱光的情况下进行观测，有利于消除谱线的压力展宽，灵敏度比饱和吸收光谱法又有很大提高。他们用偏振的抽运光束优先激发某些特殊取向的分子，留下与该取向互补的分子，让探测光束穿过放在样品盒前面和后面的两个相互正交的偏振器，于是只有某些波长的光由于能被定向分子退偏振才能到达探测器，饱和信号作为几乎没有干扰本底的增强的透射光而被检测。1978 年，Goldsmith, Weber 和 Hänsch 用这一方法测  $H_\alpha$  中的  $2S_{1/2}-3P_{1/2}$  成分，得

$$R_\infty = 109737.31476(32)\text{cm}^{-1},$$

其精确度比 1974 年的饱和吸收光谱提高了三倍<sup>[11]</sup>。

1981 年，Amin 等人用原子束-激光束交叉光谱法测氢的  $H_\alpha$  和氘的  $D_\alpha$ ，精确度又有提高<sup>[12]</sup>。Amin 等人使用的实验装置原理与 Lamb-Retherford 于 1947 年所进行的经典的微波波谱学实验相近。氢原子从 2850K 高温的钨炉飞出，经电子轰击至 2S 亚稳态，原子束打到镍板上，在镍板上产生二次电子，二次电子

束的强度可以测量。另有一低功率 ( $0.002\text{W}/\text{cm}^2$ ) 被斩波的可调谐连续染料激光器，发出与氢原子束正交的激光，激光打到原子束上，使亚稳态原子猝灭，引起镍板的二次电子发生强度变化。Amin 等人的测量结果为

$$R_\infty = 109737.31521(11)\text{cm}^{-1},$$

其不确定度第一次达到低于  $10^{-9}$  的量级，被采纳作为 1986 年新平差的依据之一。

#### 四、新近的成果

由于激光光谱学的迅猛发展，里德伯常数的测量纪录不断刷新。1986 年和 1987 年相继发表了五项新结果。这些  $R_\infty$  的新数据不仅比 1986 年平差的精确度提高了四倍，而且还和平差的推荐值有微小的明显偏差。

这五次新的测量利用了三类氢和氘的跃迁，其中两次是 P. Zhao 等人做的，其方法与 Amin 等人于 1981 年做的实验类似。第一个实验是在 1986 年进行的。实验中他们重测了  $H_\alpha$  与  $D_\alpha$  线<sup>[13]</sup>，主要的改进是使用了美国国家标准局的碘稳频氦氖标准激光器作为频率标准。这种 633 nm 的激光器频率的不确定度为  $1.6 \times 10^{-10}$ 。Zhao 等人所用的 656 nm 染料激光器锁定在原子谱线上，激光频率是用干涉法与标准激光器的频率器进行比较，在比较中运用了虚镜法，以消除标准具镜面上的相移色散效应。他们工作做得非常细致，最后得到

$$R_\infty = 109737.31569(7)\text{cm}^{-1}.$$

经过周密分析，确定标准差为  $6.5 \times 10^{-10}$ 。

1987 年，Zhao 等人进一步测量  $H_\beta$  和  $D_\beta$  线<sup>[14]</sup>，其主要考虑在于 Balmer- $\beta$  跃迁

$$(n = 2 \rightarrow 4)$$

谱线的自然宽度比 Balmer- $\alpha$  跃迁窄，这样就可使实验的分辨率再提高 3 倍。他们还改进了实验装置，标准具由平行平面结构改为平面镜加球面镜，再用虚镜法消除相移误差。他们以极大的注意力对待各种系统误差，使实验达到如此高的精确度，以致于频率基准的不确定度成了实验结果误差的主要来源。这次他们从四个  $H_\beta$  和  $D_\beta$  数据得

$$R_{\infty} = 109737.31573(3)\text{cm}^{-1},$$

其不确定度为  $3 \times 10^{-10}$ 。

第三项新结果是法国的 F. Biraben 等人在 1986 年用双光子吸收光谱法测得的<sup>[15]</sup>。他们的实验也是基于亚稳态氢原子束的激光猝灭，但亚稳原子的激发是通过双光子跃迁到达里德伯能级 8D 和 10D。这样做的好处在于进一步减小自然线宽。例如，8D 的自然宽度仅为 550kHz，分辨率的极限可达  $7 \times 10^{-10}$ 。他们让激光束与亚稳原子束共线，从而使激光束在共振腔中得到增强，光能得到增大，再去进行双光子激发。激光频率也是用干涉法与碘稳频氦氖激光器的频率进行比较，精确度达  $2 \times 10^{-10}$ 。他们观测了氢和氘中的  $2S_{1/2} \rightarrow 8D_{5/2}$  及氢中的  $2S_{1/2} \rightarrow 10D_{5/2}$  等三种跃迁，分辨率均达  $1.8 \times 10^{-9}$ ，得到的最后结果为

$$R_{\infty} = 109737.31569(6)\text{cm}^{-1},$$

其不确定度为  $5 \times 10^{-10}$ ，主要误差来自标准具的 Fresnel 相移和反射相移以及交流 Stark 位移。最后两个实验都是测氢原子的  $1S \rightarrow 2S$  双光子跃迁的频率。这类跃迁有特殊吸引人的特点，因为其自然线宽极窄，仅为 1.3Hz，分辨率的极限可达  $5 \times 10^{-16}$ 。然而这种方法不易实现，主要困难在于双光子激发需要紫外的 243 nm 辐射，而在这个波长范围内没有可调谐的染料激光器，也没有现成的晶体可以从 486 nm 光

得到足够强的二次谐波。1987 年，Stanford 大学 R. G. Beausoleil 等人(其中包括 T. W. Hänsch)用混频的办法作了有益的尝试<sup>[16]</sup>。他们的实验装置原理如图 2 所示。790 nm 染料激光器和 351 nm 氩离子激光器产生的激光在磷酸二氢钾 (KDP) 晶体中混频，经外环腔增强，可得几毫瓦的稳频可调谐的 243 nm 的紫外辐射，可用于激发氢  $1S \rightarrow 2S$  跃迁。其频率是采用拍频法与 486 nm 染料激光器的二次谐波进行比较。486 nm 染料激光器稳频在分子碲  $^{130}\text{Te}_2$  蒸汽的跃迁上，该跃迁频率间接地用干涉法与碘稳频的氦氖激光器的频率进行比较，精确度可达  $4 \times 10^{-10}$ 。氢  $1S \rightarrow 2S$  跃迁的观测分辨率可达  $3 \times 10^{-9}$ ，主要受氢观察池中跃迁的压力增宽的限制。最后结果为

$$R_{\infty} = 109737.31571(7)\text{cm}^{-1},$$

其不确定度为  $6 \times 10^{-10}$ ，大部分来自频率标准。英国 Oxford 大学 Clarendon 实验室的 M. G. Boshier 等人在 1987 年也测量了氢和氘的  $1S \rightarrow 2S$  跃迁<sup>[17]</sup>。他们的方法与 Beausoleil 等人的方法大同小异。由于用到二次谐波，实验比较简单，精度也有所提高。他们的两台独立的染料激光器在 486 nm 处进行拍频比较：一台锁定在  $^{130}\text{Te}_2$  参考线上，另一台取二次谐

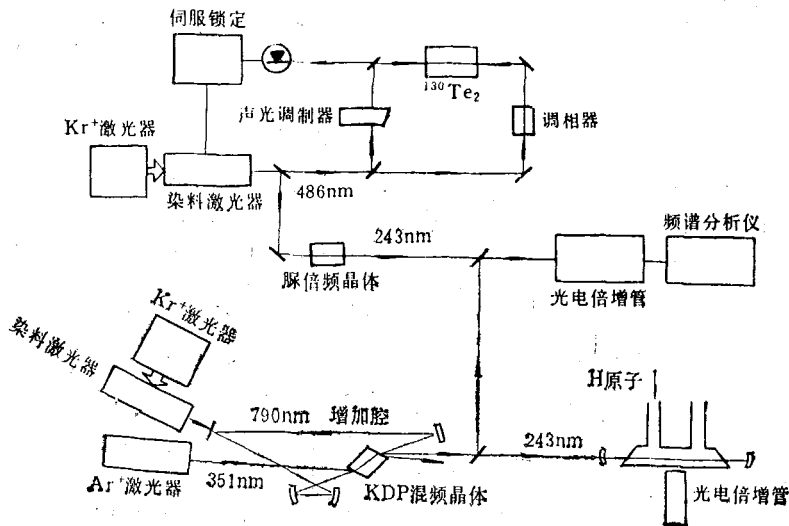


图 2 Beausoleil 等人的实验装置原理图

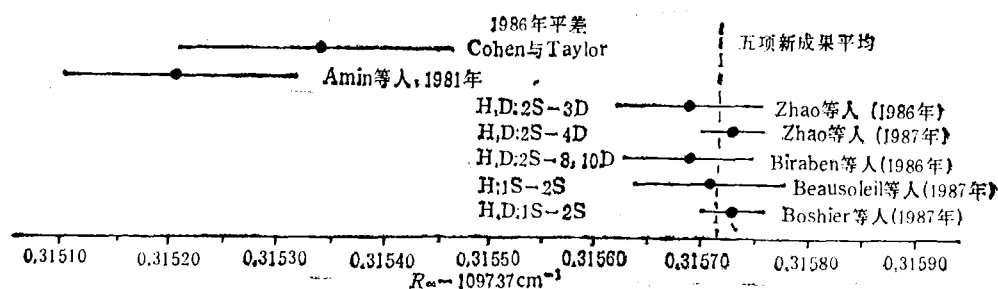


图3 里德伯常数的新进展

波。他们参照了英国国家物理实验室和美国国家标准局氦氖激光器频率标准比对的结果，把 $^{130}\text{Te}_2$ 参考线的不确定度减小到 $3 \times 10^{-10}$ 。最后结果是

$$R_\infty = 109737.31573(3)\text{cm}^{-1}.$$

上述五个实验的结果如图3所示。这些数据资料表明，1986年的里德伯常数值和1987年的新数据符合得相当好，不确定度都减小到 $10^{10}$ 分之几。从不同的跃迁测量计算所得的里德伯常数如此之协调，对计算所依据的QED理论当然是又一次肯定，这里包括了在计算中用到的QED高次修正项。五次结果的平均值与Amin等人及1986年新平差有明显的偏离，主要原因是频率计量标准有了改进，是与米的新定义直接比较的结果。

100年来里德伯常数的测定工作取得了丰硕的成果。其中前80年可以说是常规光学测量阶段。由于光谱学的高度精确性，在众多的基本物理常数中，里德伯常数一直处于领先地位，但因受到谱线本身的多普勒展宽、压力展宽和自然展宽等因素的限制，人们的努力未能达到满意的效果。最近20年，激光光谱学迅速发展起来，人们在消除多普勒展宽上取得了卓越的成绩，现正朝着减小自然展宽的方向前进。在测量精确度方面，实验技术和方法已得到较大发展，但还有很大潜力可以进一步提高。现在频率标准的传递已成为测量里德伯常数的主要

误差来源。我们知道，铯时间基准的不确定度早已达到 $10^{-14}$ 量级，如果能与铯时间基准直接比对，里德伯常数的精确度还可向前推进三、四个量级。未来的发展很可能是在微波光谱学领域，从氢或其它轻元素的里德伯态来测量里德伯常数，届时，用光的氢谱线当作光的频率基准，会比现在的碘稳频氦氖激光器具有高得多的精确度<sup>[18]</sup>。

- [1] J. R. Rydberg, *Phil. Mag.*, **29**(1890), 331.
- [2] N. Bohr, *Phil. Mag.*, **26**(1913), 1.
- [3] A. A. Michelson, *Phil. Mag.*, **24**(1892), 280.
- [4] G. W. Series, *Contemp. Phys.*, **14** (1974), 49.
- [5] Rayleigh, *Nature*, **8** (1873), 474; *Phil. Mag.*, **27** (1889), 298.
- [6] B. N. Taylor et al., *Rev. Mod. Phys.*, **41**(1969), 375.
- [7] E.R. Cohen and B. N. Taylor, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2**(1973), 663.
- [8] T. W. Hänsch, *App. Opt.*, **11**(1972), 895.
- [9] 郭奕玲, *物理*, **13**(1989), 129.
- [10] T. W. Hänsch et al., *Phys. Rev. Lett.*, **32**(1974), 1336.
- [11] J. E. M. Goldsmith et al., *Phys. Rev. Lett.*, **41**(1978), 1525.
- [12] S. R. Amin et al., *Phys. Rev. Lett.*, **47**(1981), 1234.
- [13] P. Zhao et al., *Phys. Rev. A*, **34**(1986), 5138.
- [14] P. Zhao et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 1293.
- [15] F. Biraben et al., *Europhys. Lett.*, **2**(1986), 925.
- [16] R. G. Beausoleil et al., *Phys. Rev. A*, **35**(1987), 4878.
- [17] M. G. Boshier et al., *Nature*, **330**(1987), 463.
- [18] D. H. McIntyre and T. W. Hänsch, *Metrologia*, **25**(1988), 61.

(上接第50页)

各段又在作频率更高的振动。于是此弦除发出“基音”外，也同时发出音调较高的“泛音”。这无疑也是中国人在声学上的一项重要发现。

- [1] 陆轲等, *人民日报*, 1987年12月11日.
- [2] 吕作昕, *物理*, **16**(1987), 761.
- [3] 吉联杭, *春秋战国音乐史料*, 上海文艺出版社, (1980), 31.
- [4] 同[3], 第40—42页.