

北京大学现代光学教程

原子与分子 光谱导论

王国文 编著

北京大学出版社

原子与分子光谱导论

王国文 编著

北京大学出版社

内 容 简 介

本书是根据作者在北京大学物理系多年授课的讲义修订而成，书中较系统、较全面地讲述原子与分子光谱的基本原理和知识。选材考虑到其基础性。内容包括原子光谱学和分子光谱学两个部分，共十七章。有两章讲述激光光谱学。编写采用逐步深入方式，并附有大量插图。若干重要的数学推导置于附录中。

本书可作为高等院校物理系和其它有关专业本科生和研究生的教学参考书，也可供有关的科技人员阅读参考。

前 言

原子与分子光谱学是大学物理系学生、研究生的选修课或部分学生的必修课，其它系的有关专业也可能开设这门课，但迄今尚无一本可选作教材或教学参考的中文书籍。鉴于这样的情况及各院校对于本课程的授课学时、教学要求等不尽相同，所以当前出版这门课的一些教学参考书无疑是有益的。

本书是根据作者在北京大学物理系授课的讲义加以修订与补充而完成的。主旨是讲述原子与分子光谱的基本物理问题。在深度上是中级读物，适合于具有量子力学基础知识的读者使用。

书中原子光谱学的篇幅不大，这是因为考虑到在物理系的原子物理课程中已经较多地讲授了原子光谱知识，以及考虑到学生在大学阶段掌握这些内容已经可以了。书中分子光谱学所占篇幅较大，这是因为作者力求把分子的转动、振动光谱的物理问题讲得透彻一些。

原子与分子的激光光谱学是光谱学的新发展。无疑，原子、分子原有的大量光谱数据将不断被更丰富、更精确的激光光谱数据所取代，从而对原子、分子的结构和内部动力学过程了解得更细致、更深入。但由于本书属于专业基础性读物，故不打算列入较多的激光光谱学的内容，只是在第十章与第十七章中分别概略地介绍了原子与分子的激光光谱的种种技术。

在原子与分子光谱学领域，国际上有丰富的经典文献和新近著作，作者希望读者不要把过多时间花在阅读本书上，而建议最好去选读那些书籍。

本书的编写，部分取材于一些被公认的杰出著作，部分取材于新近书籍和刊物，书中相当一部分图、表是直接从文献中引来

的，这一切应当归于原作者的贡献。书中推荐了一些参考文献，把它们注明在有关章节所在的页底。

由于本书作者水平有限，书中必然有许多选材不妥和内容错误之处，盼望读者批评指出，以便再版时更正。

本书在准备出版的过程中得到侯馥兴、王兰萍两位同志热忱的帮助，作者在此向她们表示真挚的谢意。作者还要感谢董太乾同志审读原稿和提出宝贵意见。

作者谨识

一九八四年二月

目 录

前言

绪论

第一篇 原子光谱学

第一章 氢原子和类氢离子	(9)
§1.1 氢原子和类氢离子的线系	(9)
§1.2 能级和谱线的精细结构	(12)
第二章 碱金属原子	(18)
§2.1 碱金属原子的线系	(18)
§2.2 能级和谱线的精细结构	(22)
第三章 原子中的电子组态和原子态的分类	(24)
§3.1 中心对称场近似	(24)
§3.2 中心场近似的修正	(26)
第四章 原子谱项间跃迁的谱线强度、选择定则和线 形	(37)
§4.1 谱线强度和选择定则	(37)
§4.2 线形	(40)
第五章 氦原子与碱土金属原子	(44)
§5.1 氦原子	(44)
§5.2 碱土金属原子	(47)
第六章 惰性气体原子和卤族原子	(51)
§6.1 惰性气体原子	(51)
§6.2 卤族原子	(55)
第七章 周期表中部原子的复杂光谱	(58)
第八章 外场中的原子	(62)
§8.1 磁场效应	(62)

§8.2 电场效应	(67)
第九章 超精细结构	(71)
§9.1 同位素效应	(71)
§9.2 核自旋效应	(71)
§9.3 核电四极矩效应	(72)
第十章 近代原子光谱技术	(80)
§10.1 微扰荧光光谱术	(80)
§10.2 激光高分辨率光谱术	(87)

第二篇 分子光谱学

第十一章 双原子分子的转动与振动及其光谱	(97)
§11.1 刚性转子 J	(97)
§11.2 简谐振子 J	(114)
§11.3 振动和转动体系 J	(122)
§11.4 非刚性转子	(125)
§11.5 非简谐振子 J	(130)
§11.6 转动振子	(139)
§11.7 双原子分子的喇曼光谱	(147)
§11.8 位能函数的决定方法	(154)
第十二章 双原子分子的电子态与电子带系光谱	(159)
§12.1 双原子分子的电子态	(159)
§12.2 双原子分子的电子带系光谱	(182)
§12.3 塞曼效应、法拉第效应和斯塔克效应	(208)
第十三章 多原子分子的转动与转动光谱	(213)
§13.1 线性多原子分子	(213)
§13.2 对称陀螺分子	(215)
§13.3 球形陀螺分子	(220)
§13.4 不对称陀螺分子	(220)
第十四章 多原子分子的振动与振动光谱	(226)
§14.1 多原子分子振动与振动光谱的经典理论	(226)
§14.2 研究多原子分子振动的内坐标方法	(245)
§14.3 研究多原子分子振动的群论方法	(255)
§14.4 多原子分子中力常数的决定问题	(288)

§14.5	多原子分子简正振动的量子理论	(291)
§14.6	多原子分子简正振动的相互作用	(297)
§14.7	多原子分子的振动红外光谱与喇曼光谱	(305)
第十五章	多原子分子的振动转动光谱	(322)
§15.1	线性多原子分子	(322)
§15.2	对称陀螺分子	(333)
§15.3	球形陀螺分子	(343)
§15.4	不对称陀螺分子	(348)
第十六章	多原子分子的电子态与电子带系光谱	(357)
§16.1	概述	(357)
§16.2	多原子分子中分子轨道的对称性	(358)
§16.3	三原子分子	(361)
§16.4	较复杂分子的例子—— C_6H_6 (苯)分子的电子态与电子带系光谱	(369)
§16.5	染料的颜色与发光	(375)
第十七章	近代分子光谱技术	(381)
§17.1	分子的激光吸收光谱术	(381)
§17.2	分子的激光感生荧光光谱术	(385)
§17.3	相干喇曼光谱术	(391)
附录		(412)
附录1	刚性转子的波函数	(412)
附录2	简谐振子的波函数	(423)
附录3	用WKB方法解振子波动方程	(427)
附录4	点群的品格表	(436)
附录5	不可约表象的直接乘积表	(450)
附录6	简并基频的泛频能级的对称组态	(451)
附录7	点群与其子群的不可约表象相关表	(453)
附录8	基本常数和能量单位的换算	(465)

绪 论

研究物质结构、光的本性和物质与光的相互作用是自然科学的一个重要部分。物质在各种条件下吸收或发射的光的波长、强度、偏振等情况和该物质的结构特性有着固有的关系，这种关系可以通过光谱的研究来揭示。事实上，我们对微观世界的了解在很大程度上依靠了光谱学，它已经成为原子和分子物理学的实验基础。

经典光谱学已经取得了巨大成就，它的广泛应用还在发展。然而它受测量仪器光谱分辨率的限制，有很大局限性。近代光谱学，如激光高分辨率光谱学，它的特点是光谱分辨率和测量精度大大提高，对物质结构和物质与光的相互作用的研究可以精细得多，因而大大扩充了光谱学的应用范围。

关于原子光谱学，我们先来回顾一下它的历史。光谱学发展的历程是特别长的，它开端于1666年牛顿用三棱镜对太阳白光的分解。牛顿观察到通过小孔的太阳光透过三棱镜，在其后面屏幕上形成一条彩色带，他称这条彩色带为一个光谱。他取其中一种颜色的光再透过另一个三棱镜进行观察，证明三棱镜对太阳光束的作用仅仅是把太阳光中本来存在着的各种颜色的光折射后分开，而不是三棱镜产生了颜色。这就是最初的光谱学知识。牛顿的功绩是，他发现了获得光束中电磁辐射的强度按波长或频率分布的一个表象的原始方法。后人把这种分布及其任何表象都称为光谱。后来，一些光谱学的先驱者用狭缝代替牛顿的入射小孔观察酒精火焰中加入一些盐类时的发射光谱，并与太阳的光谱相比较，观察确定了火焰发射光谱中很亮的黄色谱线与太阳光谱中暗线之一(被称为D线)的位置严格相符。基尔霍夫和本生认为太阳

光谱中的许多暗线是太阳外表较低温度大气的吸收谱线。当时把那些暗线与地球上元素的发射谱线比较，确认在太阳大气中存在着钠、铁、镁、铜、锌、钡、镍等元素。这是光谱用作物质成分分析的开端。

科学家不会满足于一种技术的应用，他们更有兴趣的是寻找元素发射光谱中的规律性，特别是最轻的元素——氢——的发射光谱中的规律性。在光谱学史上乃至近代物理学史上，氢光谱的实验和理论研究占有特别重要的地位。图1是氢原子在放电管中的发射光谱的一段，这光谱从可见区延伸到紫外，谱线的波长以 $\text{\AA}$ ($1\text{\AA}=10^{-8}\text{cm}$)为单位表示在图中。当初面对这些谱线，要作

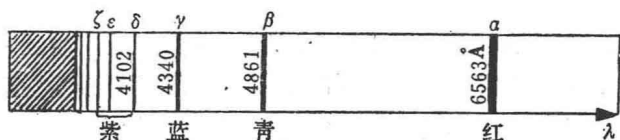


图1 巴耳末线系

解释是毫无头绪的，唯一可采用的是作声学类比。事实上，当时发现 α, β, δ 三条谱线的波长倒数满足如下谐波比：

$$\frac{1}{H_{\alpha}} : \frac{1}{H_{\beta}} : \frac{1}{H_{\delta}} = 20 : 27 : 32.$$

但此外再也找不到其它证据来支持这种声学类比。后来，1885年，巴耳末终于找出这些谱线波长所满足的经验公式：

$$\lambda = 3645.6 \frac{m^2}{m^2 - 4} \text{\AA},$$

式中 $m=3, 4, 5, \dots$ 。这公式描述了图1所示的巴耳末线系。一般的巴耳末公式为

$$\lambda = \lambda_0 \frac{m^2}{m^2 - n^2},$$

式中 λ_0 为物理常数， m, n 是正整数， $n < m$ 。

此后，原子光谱的理论探索就转到线系的归纳上。那时，在

其它若干元素上也观察到类似的线系。里德伯发现原子光谱中线系的一般公式为

$$\nu_m = \nu_\infty - \frac{R}{(m + \mu)^2}.$$

这里 ν 是波长的倒数，以 cm^{-1} 为单位，它表示 1cm 长度上波长的个数，里德伯称它为波数，它的单位也曾用 K (人名 Kayser) 表示。上式中的 R 称为里德伯常数， m 为适当选择的正整数， μ 称为里德伯改正。巴耳末公式还可类似地写为

$$\frac{1}{\lambda} = \nu = R \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right),$$

式中 $n_1, n_2 (< n_1)$ 是正整数。上式意味着 ν 是形式为 $T = R/n^2$ 的二项之差，即

$$\nu = T_{n_2} - T_{n_1},$$

式中右边的项称为谱项或简称项。里德伯和里兹都看出任一谱线的波数是两个谱项之差。因此，从一个线系中求得的 T_{n_2} 和另一个线系中求得的 T_{n_1} 可以预言一条新的谱线 $T_{n_2} - T_{n_1}$ 。于是，气体谱线的频率可由独立的一系列 $T_1, T_2, T_3, \dots$ 所构成的差得到。这规律称为里兹组合原则或里德伯-里兹组合原则。

一个新的阶段开始于1913年，玻尔以里兹组合原则为线索把普朗克的量子论应用于解决氢原子问题。他第一个揭示了原子光谱与原子结构间的关系。他的理论完满地解释了氢原子和电离的氢原子的线系，能计算出实验测得的里德伯常数，以及阐明了上述组合原则。玻尔还在企图找出电子在不同轨道中转动的经典频率与辐射的量子频率之间的关系时，提出了下列对应原理：在氢原子中，当量子数 n 很大时， $\Delta n = 1$ 跃迁的量子频率等于经典转动频率 f ，以及当 $n \gg \Delta n > 1$ 时，量子频率等于 $f \Delta n$ 。这表明，对很大的量子数 n ，量子频率对应于经典的基频或它的倍频。以后，索末菲类似于开普勒对行星轨道的计算，把玻尔理论推广到椭圆轨道理论。索末菲的理论可以解释氢原子光谱线的相对论效应

精细结构和多电子原子线系的里德伯改正等。

然而，玻尔理论和索末菲的补充都不能解释原子光谱的某些细节。在碱金属原子的光谱中，特别是在重的碱金属原子的光谱中，容易观察到双线结构。在其它原子的光谱中，还观察到多线结构。1925年，哥耳什密特和乌楞拜克在分析这类精细结构时认定电子有自旋。就在同一年，泡利在用玻尔理论解释元素周期表的过程中发现了不相容原理，这原理支配着电子占据轨道的情况。玻尔理论、电子自旋的引入和泡利原理合在一起能相当好地解释原子光谱的许多经验规律。然而在解释中也遇到许多偏差和问题。仅当玻尔和索末菲的理论被氢原子的量子力学理论所代替时，许多问题才得到澄清。更精细的问题要靠后来建立的量子电动力学理论才能解释。

原子光谱学的目前情况大致是这样：因为原子的核外结构是受电磁力支配，电磁力是自然界中已被人们清楚了解的力，所以对光谱的理论处理主要困难是具体计算。除对单电子原子体系能进行理论计算，并且这种体系的量子电动力学理论还给出了与实验很精确相符的结果以外，对多电子原子体系的了解则必须依靠光谱测量数据，这是因为数学计算太困难。近几十年来，原子光谱学在原理上没有重大发现，主要进展是光谱技术上的改进和创造了许多新的实验方法，特别是激光器的发明对原子光谱学的进展起了极大的推动作用。原子光谱中有些精细结构和超精细结构是传统光谱技术无法观测的，现在已能实现。近代原子光谱学的研究领域已扩大到原子的内壳层、高激发态和高电离态、原子内部的能量转移和原子间的能量转移，以及测量描述原子态的许多参数，象寿命、能级分裂、多极矩、斯塔克移位和耦合系数等。

原子光谱学在原子物理、天文物理、等离子体物理、激光物理和在计量学、化学、生物学、医学、刑事学、地质学、冶金学、矿物学、考古学及许多技术方面有重要的应用。主要用于结构参数测定、物理条件参数的诊断以及物质中元素的定性和定量分

析。

关于分子光谱学，注重双原子分子的光谱是在二十年代量子力学发展之后，多原子分子光谱的研究到三十年代也有了相当的进展。二次大战后，随着光谱仪器的改进和微波技术的发展，至五十年代，分子光谱学已成为一门相当精确的学科。1960年激光器问世，进一步给分子光谱学带来了新的活力。

分子光谱学主要用于研究分子结构。研究电磁辐射与分子的相互作用，能得到分子结构的丰富资料。由这些资料可以了解无数有关的化学现象和物理现象。分子是一由双原子或多原子组成的复杂体系，它内部不同类型的运动反映在不同的光谱波段上。大体上说，分子的紫外和可见光谱直接反映其中电子在电子能态间的跃迁。同时，分子的振动和转动能量作为微扰效应被观测到。在红外区，直接观测的是振动光谱，它的微扰是转动能量。在上述这些光谱区，原子核的效应也在它们的高分辨率光谱中表现出来。在微波区波长(1mm—30cm)，能直接观测分子在转动能态间的跃迁，而原子核的效应作为它的微扰。不过上述说法也有例外，如分子的低能量电子跃迁落在近红外，转动惯量很小的分子的转动光谱落在远红外区(波长 $50\mu\text{m}$ —1mm)。

研究分子的电子光谱可以了解分子中电子层的结构，从而可以了解各态物质的分子光学性质及分子中化学键的本质。研究分子的振动光谱可以测得原子核间的作用力及分子的离解热。研究分子的转动光谱可以测得原子核间的平衡距离。还有，分子的电磁性质也表现在它的磁场光谱和电场光谱中，由分子光谱的塞曼效应和斯塔克效应可以测定分子的磁矩和电偶极矩。此外，原子核的同位素、核自旋、核的电四极矩都对分子光谱有影响，因此由光谱可以了解原子核的这些性质。

研究分子结构的理论基础也是量子力学、电子自旋的引入和泡利原理。关于分子的电子结构，已形成量子化学分支。在这方面，理论处理的困难很大，即使对包含两个电子的 H_2 分子已经

得不到严格的解答。对于双原子分子的振动与转动，已有相当精确的理论处理。而对于多原子分子，因原子数目多及其排布各种各样，问题就复杂得多，所以常采用准确度较差的近似方法。如果分子具有某些对称性，则群论是特别有用的。

分子光谱学的应用是很广泛的。除研究分子结构外，在技术上，广泛用于物质成分的定性分析与定量分析及状态诊断，特别是分子振动的红外和喇曼光谱广泛用于有机物的定性和定量分析，用于确定反应混合物中某特殊官能团是否存在，以及用于检测同质异构体和杂质。它在天体物理的研究中也很重要，可以借助分子光谱测定某些星体上的气体成分和那里的气压和温度。在近代物理中，在研究复杂分子中内部能量的转移、分子间能量的交换、光化学过程以及研究分子气体激光器的机理等方面，分子光谱学也十分重要。

光谱学和光谱仪器是一起发展的。过去二十年在传统的光谱仪器方面是致力于提高仪器系统的效能，不过改进相当有限。近年来，新开发了一种利用光干涉原理的傅里叶变换光谱仪，它能有效地利用光源的辐射能量、有较高的光谱分辨率和较高的频率测量精度。现在，最理想的是可连续调谐的激光器。激光在单色亮度、光谱分辨率及光束传输性能上都是无可比拟的，还能有极短的脉冲供研究快速过程之用。不过，至今性能完善的激光器还很少。

本书包括原子光谱学和分子光谱学两个部分，以讲述光谱学的基础知识为主，这是初次学习光谱学所必须掌握的。

第一篇 原子光谱学

第一章 氢原子和类氢离子

§1.1 氢原子和类氢离子的线系

按量子力学, 氢原子和类氢离子的量子化束缚能量和波函数分别为

$$E = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2} \frac{\mu e^4}{\hbar^2} \simeq -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2} \frac{m e^4}{\hbar^2} \quad \left(\text{项值 } T = -\frac{E}{\hbar c} \right),$$

$$\psi = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

其中 μ 是氢原子的折合质量, 它近似等于电子质量 m . 上式中的径向函数用广义拉盖尔多项式表示, 即

$$R_{nl}(r) = -\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{na_0}} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)^l \\ \times L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right),$$

$$L_l^i(x) = (-1)^l \frac{i!}{(i-j)!} e^x x^{-l} \frac{d^{l-j}}{dx^{l-j}} e^{-x} x^i,$$

式中 $a_0 = \hbar^2 / m e^2 = 0.52917 \times 10^{-8} \text{cm}$ 是玻尔半径, 常用作长度的原子单位. 角的函数 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 是用连带勒让德多项式 $P_l^m(\cos \theta)$

本篇参考书:

- 1) H.E. White, An Introduction to Atomic Spectra, McGraw-Hill, New York (1934).
- 2) I.I. Sobelman, Atomic Spectra and Radiative Transitions, Pergamon Press, Oxford (1979).
- 3) Progress in Atomic Spectroscopy (Edited by W. Hanle and H. Kleinpoppen), Part A and B, Plenum Press, New York (1978).