

53.6-22  
782

# 原子光谱与原子结构

G. 赫兹堡 著

汤 拒 非 译

科 学 出 版 社

1959

# ATOMIC SPECTRA AND ATOMIC STRUCTURE

by

GERHARD HERZBERG

NEW YORK

1944

## 內 容 簡 介

本书敘述了原子光譜与原子結構的唯象理論。书中討論了光譜的結構及解釋、原子的結構原理、原子的电子壳层結構与元素周期性間的关系以及原子結構与光譜結構間的关系。此外,还介紹了一些实验結果及其应用。

本书的特点是着重于介紹基本原理和闡明物理意义,常常略去一些复杂的数学計算,而以实验結果作为理論考虑的出发点。因此,本书特別适于初学者及不需要太深理論的科学工作者閱讀。

本书在討論双电子系統时,引用了海森伯的电子共振的概念,由于后者很容易导致唯心主义的共振論的理解,我們建議讀者同时參閱其他有关書籍(如伏肯斯坦:“分子結構及其物理性質”,第三章,刘若庄等譯,科学出版社即将出版)。

## 原子光譜与原子結構

G. 赫兹堡 著

湯 拒 非 譯

\*

科学出版社出版 (北京朝陽門大街 117 号)

北京市書刊出版业營業許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

\*

1959 年 9 月第 一 版 书号:1879 字数:168,000

1959 年 9 月第一次印刷 开本:850×1168 1/32

(京) 0001—6,500

印张:6 插頁:11

定价:1.25 元

## 第二版序言 (节譯)

这本书的第二版有很多改正和增添；全书采用了伯节 (Birge) 的新的基本常数值，而且，各个表(特别是电离电势表)已經采用了最新的結果。

G. 赫茲堡 1944.8

## 序 言 (节譯)

虽然在过去几年中，已經有了一些关于原子光譜的优秀的著作(見参考书目)，但是，对于初学者和需要把这方面的知識应用到其他領域內去的人來說，一本合适的基本的入門书仍然是需要的。

对于这两类的讀者，太詳細的討論和特殊的問題似乎都不合适，因为他們需要的只是最基本的和最重要的东西。因此，这本书的重点放在基本原理上，对于基本原理尽力最清楚地加以說明，为此，采用了許多图表和光譜图作为例子。同时，經常以实验的結果当作理論考虑的起点。一些复杂的数学演算都被省去了；但是，这些計算的結果都沒有証明就加以引用，它們的来源可以查后面的参考资料。在整本书中，对于理論推导的物理意义是特別尽力着重指出的。

这本书的某些部分采用了小字体。这一部分和脚註包含一些理論的說明和詳細情况，初讀的时候略去不看，也不致影响对基本的东西的了解。作者在区别全书中小字体与普通字体部分时，曾經考虑到只需要全面了解最重要原理的讀者們。用普通字体印刷的一部分是足以滿足这一要求的。

从实用的观点出发，特别是为了分子光譜与分子构造的研究，本书对某些部分比对另一部分作了更詳細的处理，虽然后者对原

子光譜的本身來說甚至是更重要的。一般說來，除了分別給出核的自旋值以及电离电势值的两个表(表 17, 18) 以外，其他都不是很完全的。这两个表把今年(1937 年)初以前所发表的结果都考虑到了。

这里略去了关于 X 射线谱的讨论，因为这几乎可以在任何一本高等物理教科书中找到。

G. 赫兹堡

240169

# 目 录

序 言	i
绪 论	1
光譜的观测, 光源, 发射与吸收, 几个例子, 光譜分析, 单位	
第一章 最简单的綫光譜和原子理論概要	9
1. 經驗的氢光譜項	9
巴耳末系与巴耳末公式, 其它氢系, 譜綫的光譜項表示法	
2. 玻尔关于巴耳末光譜項的理論	11
基本假定, 在电荷为 $Ze$ 的核場中电子的軌道, 玻尔軌道的能量(巴耳末光譜項), 类氢离子的光譜, 綫系极限处的連續光譜	
3. 能級图的表示法	19
能級图与光譜, 量子数 $k$ 的考虑和氢譜綫的精細结构, $k$ 的选择規則	
4. 波动力学或量子力学	23
波动力学的基本原理, 数学表述方式, $\Psi$ 函数的物理意义, 海森伯测不准原理, H 原子的波动力学, 从波动力学导出的一个原子的动量和角动量, 由波动力学导出的跃迁几率与选择規則, 四极辐射与磁偶极辐射	
5. 硷金属元素的光譜	44
主綫系, 其他綫系, 硷金属元素各綫系的理論解释, 类硷火花光譜, 莫塞萊綫	
6. 氦与硷土金属的光譜	52
氦, 氦的海森伯共振, 硷土金属	
第二章 綫光譜的多重结构与电子自旋	57
1. 經驗事实与形式的說明	57
硷金属光譜的双重结构, 量子数 $J$ , $J$ 的选择規則; 复多重綫, 氦与硷土族的单綫和三重綫, 互組合的禁止; 互組合綫, 高多重性; 光譜項符号, 譜綫的多重数交替	
2. 量子数的物理意义	66
有几个发射电子的情形下 $L$ 的物理意义, $J$ 的物理意义: 多重綫分裂的	

原因,  $l$  的选择規則,  $S$  的物理意义

3. 空間量子化: 塞曼效应与斯塔克效应..... 78  
关于塞曼效应与空間量子化的一般說明, 正常塞曼效应, 反常塞曼  
效应, 帕邢-拜克效应, 斯塔克效应, 統計权重

第三章 元素的构造原理和元素的週期系統..... 99

1. 泡利原理和构造原理..... 99  
原子中电子的量子数, 泡利原理, 互組合的禁戒, 泡利原理的应用
2. 从电子組态来决定光譜項的类型..... 105  
罗素-桑德斯耦合, 非同科电子的光譜項, 同科电子的光譜項, 有  
若干个电子存在时电子的分佈
3. 元素的週期系..... 113  
H(氢), He(氦), Li(鋰), Be(铍), B(硼), C(碳), N(氮),  
O(氧), F(氟), Ne(氖), 週期系的后面几个週期

第四章 原子光譜的精細情節..... 125

1. 譜綫的强度..... 125  
一般的选择規則(偶极輻射), 特殊的选择規則(偶极輻射), 禁戒跃  
迁, 关于容許譜綫强度比的一般陈述, 总和定則
2. 有若干个外层电子时譜綫系的极限, 反常光譜項及有关的  
問題..... 133  
只有一个外电子被激发所产生的譜綫系, 两个电子被激发所产生的  
綫系; 反常光譜項, 內电子的激发, 光譜項的微扰, 預电离(自电  
离)
3. 其他类型的耦合..... 143  
( $j, j$ ) 耦合, 过渡情形
4. 間隔規則; 多重綫的分析..... 146  
关于分析原子光譜的一般敘述, 朗德間隔規則, 多重綫分析的例子

第五章 譜綫的超精細結構..... 150

1. 同位素效应..... 151  
H原子的同位素效应, 較复杂原子的同位素效应
2. 核自旋..... 153  
核自旋及其磁矩的大小, 包括核自旋的矢量图,  $F$  的选择規則; 超  
多重綫的表现, 从超精細結構决定  $I$  与  $g$ , 超精細結構的塞曼效  
应, 統計权重, 用斯忒恩-盖拉赫实验决定核的自旋, 核自旋在核  
結構理論中的重要性

第六章 一些实验结果和应用.....	164
1. 能级图与电离电势.....	164
2. 磁矩与磁化率.....	171
原子的磁矩, 顺磁性, 顺磁性饱和, 抗磁性, 溶液和固体内离子的 顺磁性, 磁热效应; 极低温度的产生	
3. 化学上的应用.....	178
化学性质的週期性, 化学键(价)的类型, 电离电势, 电子亲和势, 离子化合物, 原子化合物(同极价), 激活态和第二类碰撞; 基本化 学过程	
参考文献.....	195

## 插图目录

1. 氢原子在可见区和近紫外区的发射光谱(巴耳末系, Herzberg [41])	4
2. 钠原子的吸收光谱(Kuhn [42])	4
3. 钠原子的发射光谱(用一个钠电极产生的电弧)	4
4. 镓的弧光谱	5
5. 水银蒸汽灯的光谱	5
6. 色散率很大时(2.7 埃/毫米)铁弧光谱的一部分	6
7. PN 分子的带光谱(Curry, Herzberg and Herzberg [43])	6
8. 氢原子光谱图	11
9. 氢原子的玻尔圆形轨道(从 $n = 1$ 到 $n = 4$ )	13
10. 在 $k = 1, 2, 3$ 时氢原子的玻尔-索末菲轨道(取自 Grotrian [8])	15
11. 氢原子(在发射时)的巴耳末系中序数较高的部分. 图从第七条 綫开始, 并表出了連續光谱区(Herzberg [41])	19
12. H 原子的能级图(Grotrian [8])	20
13. 包括精细结构的氢原子能级图(Grotrian [8])	22
14. 铝箔所生电子衍射的照相	25
15. 一个电子绕原子核运动的圆形轨道的德布罗意波(定性的表示)	26
16. 弦的振动: 基音与泛音	27
17. 德布罗意波在狭缝上的衍射(测不准原理)	30
18. 当 $n = 1, 2, 3$ 时, 氢本征函数与向径有关的部分	33
19. 氢原子本征函数与 $r$ 无关部分的节面( $l = 3, m = 1$ )	34
20. $n = 1, 2, 3$ 时, 氢原子的电子的几率密度分布. 图中以距离 $r$ 为自变量	35
21. 氢原子或类氢离子在不同态中的电子云(几率密度分布)(参阅 White [5])	36
22. H 原子在 $n = 1, l = 0$ 和 $n = 2, l = 0$ 态中速度和动量的几 率分布	39
23. 四极子的例子	43
24. Li 原子的能级图(取自 Grotrian [8])	47



25. 鋰和类鋰离子的能級图 (从 Li I 到 O VI) .....	49
26. 类鋰离子光譜項的莫塞萊图 .....	51
27. 氫的能級图 .....	52
28. 鉀的能級图 (Grotrian [8]) .....	58
29. 双重譜綫的例子 .....	60
30. 一个复双重綫 $2P-2D$ 的起源 .....	60
31. 某些鈣的三重綫 (Ca I) .....	61
32. Ca I 的能級图 (Grotrian [8]) .....	62
33. 一个复三重綫的起源 .....	63
34. $C^+$ 在 6800 埃处的 $4P-4D$ 的跃迁 .....	65
35. 由 $l_1$ 与 $l_2$ 求合成軌道角动量 $L$ 的加法. $l_1 = 2, l_2 = 1, L = 3,$ $2, 1.$ .....	67
36. 矢量 $l_1$ 与 $l_2$ 繞合成矢量 $L$ 的进动 .....	68
37. 在不同的例子中, 由 $L$ 与 $S$ 得到合成矢量 $J$ 的矢量加法 .....	72
38. 一个倒光譜項 $4D$ 的例子 .....	74
39. 在磁場內譜綫分裂的例子(塞曼效应)(取自 Back and Landé [6]) .....	78
40. 总角动量 $J$ 在磁場 $H$ 內沿 $H$ 的方向为軸的进动 .....	79
41. $l = 2$ 与 $l = \frac{5}{2}$ 时, 在磁場 $H$ 內总角动量 $J$ 的空間量子化 .....	80
42. 斯态恩-盖拉赫实验的图解 .....	82
43. $l = \frac{1}{2}$ 与 $l = 1$ 的空間量子化 .....	83
44. $l = 3 \rightarrow l = 2$ 的組合的正常塞曼效应 .....	85
45. 鈉的 $D$ 綫的反常塞曼效应, $2P_{1/2} \rightarrow 2S_{1/2}$ 与 $2P_{3/2} \rightarrow 2S_{1/2}$ .....	87
46. 一个 $3S_1 \rightarrow 3P_1$ 跃迁的反常塞曼分裂 .....	88
47. 一个原子內磁矩的相加(用以說明朗德的 $R$ 公式) .....	89
48. $2P_{1/2}$ 态的磁矩的来源 .....	91
49. $2P \rightarrow 2S$ 跃迁的帕邢-拜克效应 .....	93
50. 氫綫 $\lambda$ 4388 的斯塔克效应的分裂(根据 Foster [132]) .....	93
51. 在电場內一个电偶极矩的产生(斯塔克效应)和 $J$ 繞电場方向 的进动 .....	94
52. 鈉的 $D$ 綫的斯塔克效应 .....	95
53. 在强电場內 $3D$ 光譜項的斯塔克效应(与帕邢-拜克效应相似) .....	96

54. H, Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> 在基态时电荷的径向分布 .....	112
55. C I 的能级图 .....	118
56. N I 的能级图 .....	119
57. 对于不同的核电荷 Z, 各个壳层能量的粗略表示 (以说明内壳层的充填) .....	122
58. 最重要的星云线的来源(在 O II, O III 与 N II 的低光谱项之间的跃迁) .....	130
59. 具有不同的线系极限的氧原子的能级图 .....	134
60. 一个镧土族的反常三重线的起源 .....	136
61. 具有反常光谱项系的 Be I 的能级图 (Paschen and Kruger [78]) .....	137
62. Zn I <sup>b</sup> 的能级图 (Beutler and Guggenheimer [80]) .....	140
63. Al II 的 <sup>3</sup> F 微扰光谱项与类氢光谱项 $4R/n^2$ 及 <sup>1</sup> F 光谱项的比较 .....	141
64. 位于原子或离子的第一电离电势之上的光谱项的预电离 .....	142
65. 一个 ps 组态的光谱项的相对位置 .....	144
66. 被观测到的碳族元素的第一个激发光谱项 <sup>3</sup> P 和 <sup>1</sup> P 的相对位置 .....	145
67. 三条光谱线的超精细结构 .....	150
68. Zn II 的谱线 6215 埃的同位素效应(图解) .....	152
69. 包括核自旋的矢量图与相应的能级图 .....	154
70. 角动量矢量绕总角动量 <b>F</b> 的进动. 图中 $l = 2, F = 5$ , 光谱项为 <sup>5</sup> F <sub>4</sub> .....	155
71. 图 67 中三条谱线的超精细结构的能级图 .....	156
72. $l = \frac{1}{2}, l = \frac{3}{2}$ 时光谱项的超精细结构分项 $F = 1$ 与 $F = 2$ 的塞曼分裂 .....	158
73. Al I 的能级图 (Grottrian [8]) .....	165
74. Cl I 的能级图 (Kiess and de Bruin [103]) .....	166
75. Hg I 的能级图 (Grottrian [8]) .....	167
76. Ni I 的能级图 (Russell [104]) .....	168
77. 磁化强度 <b>P</b> 对磁场强度和绝对温度 $H/T$ 的关系 (Langevin) .....	173
78. 中性原子的电离电势与原子序数的关系 .....	180
79. 氢分子 .....	186
80. 两个氢原子的位能与原子核间距离的关系 .....	187

## 表 的 目 录

1. 能量单位的轉換因数 .....	8
2. 类氢离子的里德伯常数和賴曼系的第一条譜綫 .....	18
3. 双重光譜項的 $l$ 值 .....	59
4. 三重光譜項的 $l$ 值 .....	62
5. 不同的电子組态的光譜項的 $L$ 值与光譜項符号 .....	70
6. $s$ 取不同的值时光譜項的多重数 .....	73
7. 各种数目的电子的可能多重数 .....	77
8. 氮的本征函数的对称性 .....	103
9. 一个电子的允許态 .....	104
10. 非同科电子的光譜項 .....	107
11. 同科电子的光譜項 .....	108
12. 两个同科 $p$ 电子的光譜項的导出 .....	110
13. 元素的基态的电子組态和光譜項类型 .....	114
14. 一个 $2p-2D$ 跃迁的强度 .....	133
15. $C^+$ 的 $^4P-^4D$ 跃迁 (Fowler and Selwyn [59]) .....	147
16. $Fe I$ 多重綫 (Laporte [82]) .....	149
17. 核自旋的观测值 .....	161
18. 元素的电离电势 .....	169
19. 稀土族离子的磁矩的計算值和观测值 .....	175
20. 电子亲合势 .....	182
21. 同极价 .....	188

## 緒 論

最近几十年来，原子与分子光譜的研究在发展我們現代关于原子与众子結構的概念上，已經起了决定性的影响，这种研究已經証明，在一个原子或分子中，只有某些分立的能态是可能的。特别是在我們本书里所要討論的对原子光譜的研究，将告訴我們关于电子在原子内部的运动(角动量)和排列。更进一步，还导致电子自旋的发现和元素週期系的理論上的解释。由光譜分析所得到的、关于不同原子的基本性质的数据，构成了对分子构造和元素的化学与物理性质的知識的基础。

在本书里，我們仅限于討論光学光譜，这个名詞的意义限制如下：它只表示从 40 埃 ( $\text{\AA}$ ) 到远紅外区的原子光譜，而不包括 X 射綫譜。光学光譜与 X 射綫譜的不同在于前者相应于原子外电子的能量变化，而后者相应于內电子的能量变化。

光譜的观测 把光分解成光譜的工作，可以利用折射或衍射来完成。这两种現象都与波长有关，但它們的关系是相反的：波长越长，光的衍射就越显著，但光的折射变小。在利用衍射現象分析光时，我們用光柵；利用折射現象时，我們用稜鏡。除了在 1250 埃以下的区域只能用光柵以外，上述两种方法都是可用的。稜鏡法能够得到較强的光，这是它的优点，但是，光柵法却能够得到比較高的分辨本领<sup>1)</sup>。分光鏡与摄譜仪的构造与应用不在这里討論。关于这方面的报告可以参考本书末所列的参考文献 [1a], [2a], [3], [4], [11], [14]。

在远紅外区的光譜只可以用温差电堆或測輻射热器来观察；但是，在 13000 埃波长以下經常是用照相板。用照相板一次就可以获得很大的波长范围内的光譜。

1) 有时，一个稜鏡可以在近于透射的短波极限之前，产生比光柵还大的分辨本领。

透鏡、稜鏡和玻璃光窗只能用在3微米到3600埃的區域。在波長較短時，玻璃幾乎把光完全吸收，這時，需要用水晶或螢石。水晶在1800埃開始有明顯的吸收，因此，在這個波長以下必須用螢石。螢石本身在1250埃時開始有強烈的吸收，在這個波長以下就完全不能用透鏡與光窗<sup>1)</sup>，而只能用反射光柵。因為空氣在1900埃時開始強烈吸收，所以在這個波長以下照相時，必須把整個攝譜儀抽成真空。並且，在這個區域內，照相底板上的乳膠也是吸收的，因此必須用特別製備的底片<sup>2)</sup>。

光源 為光譜觀測用的光源可以用很多方式產生。主要有溫度輻射(temperature radiation)和一切種類的發光——電致發光、化學發光、和熒光。

在氣體的溫度輻射中，原子或分子由於與別的原子或分子碰撞而激發發光，此時所必需的能量是從碰撞粒子的動能中得來的，因此需要高溫。這種發光發生在例如火箭上，當然，其中經常混有化學發光。但是，在一個溫度充分高的電爐內——例如在肯(King)氏電爐內，單獨因高溫而產生的激發是可以得到的。

發光包括一切形式的光的發射，在激發機制中，運動的熱能不是主要的。電致發光包括各種放電所產生的光——例如火花放電、電弧或各種各樣的直流的、交流的、高頻的、低頻的蓋斯勒管(Geissler tube)。在這種情形下的激發大多是由電子或離子的碰撞產生的，亦即在電場內被加速了的電子或離子的動能傳給了氣體的分子或原子，因而引起了光的發射。化學發光是在化學反應中釋放出來的能量轉化為光能(見第六章)。從很多化學反應發出的光(例如  $\text{Na} + \text{Cl}_2$ )及從火箭中發出的光都屬於這一類型。光致發光或熒光是由於吸收光而激發的(例如，在熒光、碘的蒸汽、鈉的蒸汽等等情形下)。磷光這個詞的意思經常用來表示當上述的激發已經停止後還繼續發光的現象。

發射與吸收 用任何一種前述的辦法，可以對每種物質獲

- 1) 米爾文(Melvin)<sup>1401</sup>最近發現LiF對於波長在1080埃以上的光都是透明的。
- 2) 這個困難對於4埃以下穿透本領非常高的X射綫就不存在了。

得它的標識發射光譜。對於每一種物質，隨着激發形式的不同，它們的光譜常常會改變<sup>1)</sup>。

要得到一種物質的吸收光譜，可用連續光譜的光綫（如燈絲發射出來的光）通過用該物質製成的吸收層，同時用攝譜儀來加以分析。這樣，我們便可以在照相底板的黑的背景上得到亮綫（吸收綫）或者亮帶<sup>2)</sup>（見圖 2）。改變吸收層的厚度或在氣體的情形下改變壓強，都可使吸收的強度變化。

幾個例子 在圖 1, 2, 3, 4, 5, 6 里給出了簡單的和複雜的光學譜綫的例子。在 H, Na 和 Mg 的光譜內（圖 1—4），有很明顯的規律性，至於 Hg 和 Fe，這種規律就不容易認識了。實際上，複雜的和簡單的光譜都由綫系或綫系列所組成（參閱各圖），它們之間的間隔與強度朝着波長短的方向遞減。當這種綫系的數目很多時，就會產生複雜的光譜。在 Hg 的光譜內指出了兩個這樣的綫系（圖 5）。圖 7 表明了一個典型的帶光譜（PN）的例子，可以與綫光譜作比較。它顯然代表着一種形式完全不同的規律。這種不同很早就導致一個假定，即綫光譜是由原子所發出或吸收的，而帶光譜是由分子所發出或吸收的。後來，這個假定完全被証實了，最顯著的事實就是用它可以用圓滿地解釋光譜的一切。它還可以用威因（Wien）的極隧射綫的實驗來獨立地加以証實，也可以用決定譜綫寬度的實驗來証實，因為譜綫的寬度是多普勒效应的結果，是與質量有關的。

光譜分析 如前所述，用適當的方式激發（火燄、電弧、電花、放電），可以使每一種元素產生它的標識綫光譜。反過來說，綫光譜的出現可以當作一種元素存在的證明。這是一種可以發現非常小量的元素的分析方法。這種方法叫做光譜分析。它在最近已經被大大地發展起來（見文獻 [15], [16], [17], [18], [19]），但在这里不準備去討論這些結果。我們將討論原子光譜的結構，並且從這裡得出關於原子結構的一些結論來。無論如何，關於光譜

1) 反過來，從譜綫的種類也可以推知激發的形式。

2) 顯然，用肉眼觀察時結果相反——在亮的背景上出現黑綫。

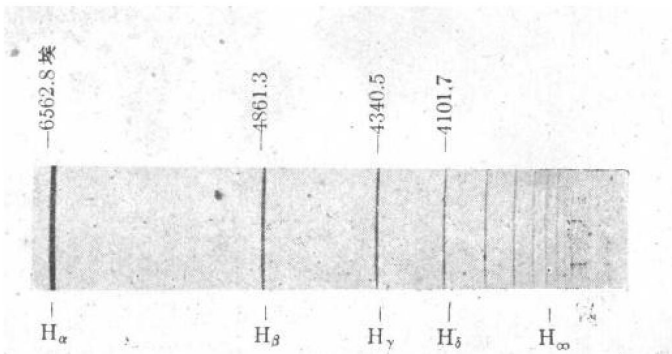


图1. 氢原子在可见区和近紫外区的发射光谱(巴耳末系, Herzberg [41]).  $H_{\infty}$  表示线系极限的理论位置

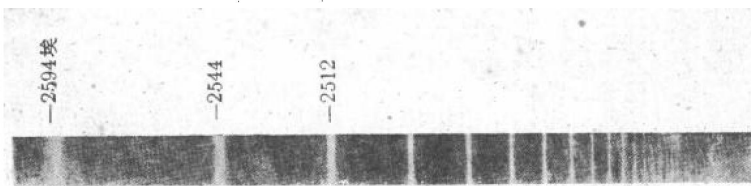


图2. 钠原子的吸收光谱 (Kuhn [42]). 这里只有光谱的短波部分, 系从主线系的第五条线开始。正如底片一样, 谱线是在连续黑背景上的亮条纹

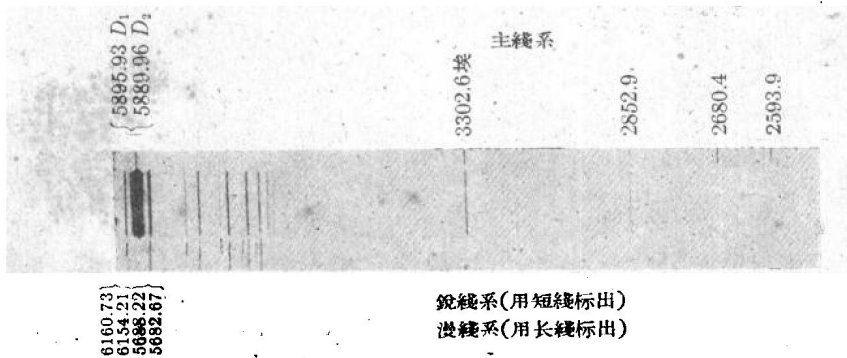
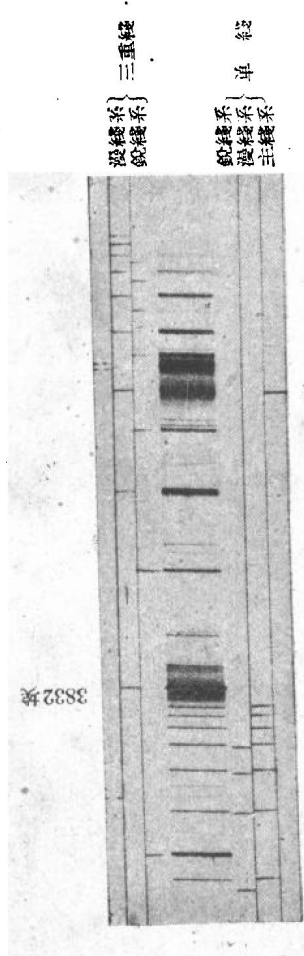


图3. 钠原子的发射光谱(用一个钠电极产生的电弧)。三个线系可以清楚地认出; 其中一个(即主谱系)与图2中的吸收线系重合



2852.1

图 4. 镁的弧光谱。中性镁原子的不同谱系在图的上下方标出。参看第一章第 9 节。用谱线表

图 5528.4

5790.7	3121.5	2893.6	2805.4	2804.5	2803.5	2752.8	2698.9	2653.7	2652.0	2603.2	2576.3	2536.5	2482.7	2482.0	2446.9	2399.4	2378.3	2352	2323	2302
--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	------	------	------

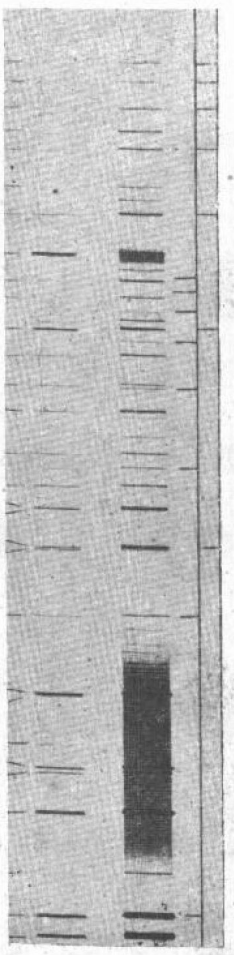


图 5. 水银蒸汽灯的光谱。这是两张曝光时间不同的光谱，附有大部分谱线的波长。这个光谱常常用来当作比较光谱



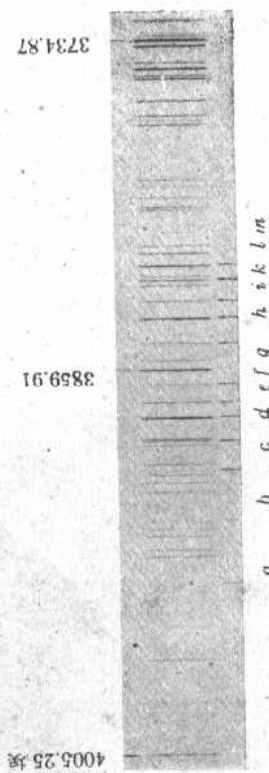


图 6. 色散率很大时 (2.7 埃/毫米) 铁弧光谱的一部分。在下面有标誌的多重谱  
将在第四章第 4 节内充分加以敘述

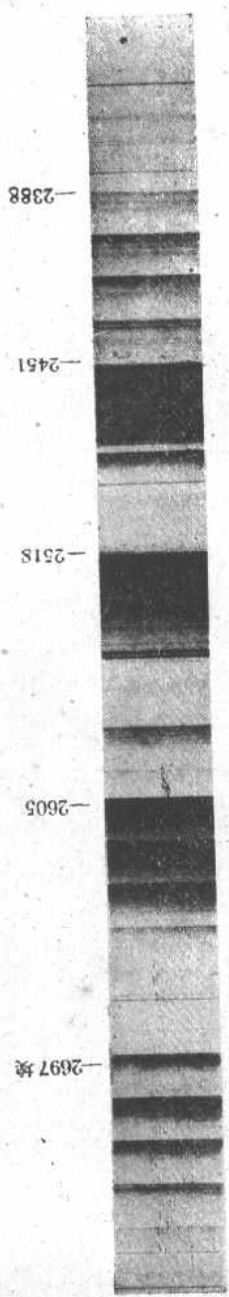


图 7. PN 分子的带光谱 (Curry, Herzberg and Herzberg [43])