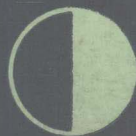


ZHANG YAO NING



ATOMIC AND MOLECULAR SPECTROSCOPY

---

# 原子和分子光谱学

张耀宁

---

华中理工大学出版社

---

# 原子和分子光谱学

张耀宁



华中理工大学出版社

# 原子和分子光谱学

张耀宁

责任编辑 徐启阳

\*

华中理工大学出版社出版发行  
(武昌喻家山)

新华书店湖北发行所经销  
湖南省新华印刷二厂印刷

\*

开本: 850×1168 1/32 印张: 10.25 字数: 238 000  
1989年12月第1版 1989年12月第1次印刷  
印数: 1—1 000

ISBN 7-5609-0442-4/O·71

定价: 2.04元

## 内 容 简 介

本书是为大学光电子技术专业本科生编写的教材。本书内容包括在气态中的原子光谱、双原子分子光谱、多原子分子的振转光谱以及激光晶体中顺磁离子的光谱。书中对原子和分子光谱基本规律的量子力学解释作了恰如其分的介绍，着重分析问题的方法，而回避繁复的量子力学详细的求解过程。

书中还有相当数量的新型激光介质的局部能级图，因此本书又可供从事激光器研制的工程技术人员参考。

# 前 言

原子和分子光谱学研究的内容是原子和分子在光谱区中的电磁辐射和它们的内部结构、动力学状态及周围环境的关系。由于原子和分子都是微观粒子，因此研究原子和分子的光谱离不开量子力学。光谱学理论也就是从经验的光谱规律发展到玻尔的旧量子论，最后是在量子力学建立后逐步趋于成熟。所以本书总的思路是分析原子或分子的结构和内部微观粒子间的相互作用，提出量子力学波动方程，解出它的能级结构和状态波函数。然后，结合光学跃迁的选择定则，讨论它们的光谱规律。

对于许多专业来讲，原子和分子光谱学是一门专业基础课。例如，光电子技术专业、应用物理专业、化学专业、工程材料专业等，都需要知道原子或分子的光谱规律和其内部能级结构的关系。除此以外，最近几年发展起来的激光光谱学已开始渗透到各个学科。作为一门专业基础课，对于涉猎激光光谱领域的技术人员也是必需自修的一门课程。

本书除绪论外共分八章：第一章，简单原子光谱；第二章，多电子原子光谱；第三章，外场中的原子光谱；第四章，光谱线强度及其线型；第五章，双原子分子的振转态能级结构与振转光谱；第六章，双原子分子的电子态和电子光谱；第七章，多原子分子光谱；第八章，固体中的离子光谱。每一章后面附有一定量习题，便于巩固所学知识。全部讲授这八章约需60课时，但也可按照各类专业需要，从中选择部分章节讲授。由于书中运用量子力学解释光谱现象，因此在阅读本书时希望能有初步的量子力学知识。

本书是在多年教学实践和原讲义的基础上重新修编而成，并经华中理工大学蓝信钜副教授主审。在本书的出版过程中得到东南大学（原南京工学院）魏先任教授、哈尔滨工业大学马祖光教

授、华中理工大学毛少卿副教授、董守荣副教授、刘耀兰副教授的支持和帮助，在此表示衷心的感谢。

书中如有不妥之处，热切地希望读者予以指正。

编者

1988年12月29日

# 目 录

<b>绪论</b> .....	( 1 )
<b>第一章 简单原子光谱</b> .....	( 8 )
§ 1.1 氢原子和类氢离子光谱 .....	( 8 )
§ 1.2 氢原子光谱的精细结构 .....	( 13 )
§ 1.3 光谱的超精细结构 .....	( 21 )
§ 1.4 碱金属原子光谱 .....	( 27 )
习题 .....	( 31 )
<b>第二章 多电子原子光谱</b> .....	( 33 )
§ 2.1 氢原子基态的单电子近似处理 .....	( 33 )
§ 2.2 斯雷特(Slater)行列式表示多电子原子波函数 .....	( 36 )
§ 2.3 氢的两个最低激发态 .....	( 38 )
§ 2.4 仲氢和正氢 .....	( 40 )
§ 2.5 原子构成原理及谱项分析 .....	( 42 )
§ 2.6 多电子原子光谱的一般规律 .....	( 63 )
习题 .....	( 71 )
<b>第三章 外场中的原子光谱</b> .....	( 72 )
§ 3.1 塞曼效应 .....	( 72 )
§ 3.2 顺磁共振与核磁共振光谱简介 .....	( 80 )
§ 3.3 斯塔克效应 .....	( 82 )
习题 .....	( 84 )
<b>第四章 光谱线强度及其线型</b> .....	( 86 )
§ 4.1 自发发射谱中谱线的强度 .....	( 86 )
§ 4.2 Wigner-Eckart定理 电偶极跃迁选择定则 .....	( 90 )
§ 4.3 谱线的相对强度 .....	( 97 )
§ 4.4 振子强度 .....	(102)
§ 4.5 原子能级荧光寿命测量 .....	(103)
§ 4.6 谱线的宽度和线型 .....	(110)
§ 4.7 吸收谱线的强度分布 .....	(116)

§ 4.8	无多普勒饱和光谱术	(118)
	习题	(122)
<b>第五章</b>	<b>双原子分子的振转态能级结构与振转光谱</b>	(124)
§ 5.1	波恩-奥本海默近似	(125)
§ 5.2	分子结构理论	(127)
§ 5.3	双原子分子的转动能级结构	(135)
§ 5.4	双原子分子的转动光谱	(138)
§ 5.5	谐振子近似下的振动能级结构	(140)
§ 5.6	非谐振子修正	(142)
§ 5.7	分子的离解能	(143)
§ 5.8	振动能级上的转动能级分布——振转子模型	(146)
§ 5.9	双原子分子的振转光谱	(147)
§ 5.10	量子态的热平衡分布 振转光谱的强度分布	(151)
§ 5.11	局部粒子数反转	(155)
§ 5.12	喇曼光谱	(158)
	习题	(169)
<b>第六章</b>	<b>双原子分子电子态 电子光谱</b>	(171)
§ 6.1	核静止分子的电子态	(171)
§ 6.2	$H_2^+$ 的变分法和分子轨道理论	(175)
§ 6.3	分子中的电子组态	(186)
§ 6.4	由电子组态确定分子的电子态	(188)
§ 6.5	从两个分离原子的原子态谱项确定分子电子态	(194)
§ 6.6	分子总本征函数和总能量分解	(197)
§ 6.7	核的转动与电子运动的耦合	(198)
§ 6.8	转动能级的对称性	(201)
§ 6.9	分子态跃迁的选择定则	(204)
§ 6.10	电子光谱的谱带系结构	(206)
§ 6.11	电子谱带中的精细结构	(208)
§ 6.12	电子谱带系振动结构强度分布 弗兰克-康登原理	(213)
§ 6.13	一个电子谱带的强度分布	(217)
§ 6.14	分子态间的微扰	(218)
	习题	(220)



<b>第七章 多原子分子光谱</b> .....	(223)
§ 7.1 群论的基本知识 .....	(223)
§ 7.2 群论在光谱学中的应用 .....	(232)
§ 7.3 多原子分子的振转能级结构 .....	(237)
§ 7.4 多原子分子的红外光谱 .....	(249)
§ 7.5 多原子分子振转态间的微扰 .....	(256)
习题 .....	(261)
<b>第八章 固体中的离子光谱</b> .....	(263)
§ 8.1 晶体中离子的能级结构 .....	(264)
§ 8.2 晶体中离子的光谱特点 .....	(275)
§ 8.3 顺磁离子晶体作为激光介质所要求的能级参数 .....	(281)
<b>主要参考文献</b> .....	(299)
<b>附录一 基本常数表</b> .....	(301)
<b>附录二 一些点群的特征标表</b> .....	(302)
<b>附录三 直积表</b> .....	(309)
<b>附录四 氢原子前几个归一化的径向波函数和角向波函数</b> .....	(315)

# 绪 论

光谱学是研究原子和分子的光辐射与其结构、动力学状态及其与周围环境的关系，它是揭示物质微观结构和研究物质组分的重要工具。而原子和分子对光辐射的发射和吸收是包括激光在内的绝大多数光源、光探测器和光传感器的最根本机制。本课程的宗旨是介绍光谱学中一些最基本的现象，并用量子力学的方法研究这些现象的内在规律。

## 光谱学的历史回顾

光谱学的历史就是发现和解释光谱中有规律现象的历史。光谱学源于光学，由透镜的边缘会将白光变为彩色的现象，人们注意到了白光和彩色光之间是有关系的。1666年，牛顿引一束日光，并使它通过一个三棱镜，在三棱镜后的屏幕上观察到了日光的七色谱。他认为日光本身就是由这些彩色光所组成的。后来，牛顿在1704年写道：“并非所有物体加热到某一温度时都会发光，这种光是否由物体组成部分的振动所构成的呢？”对光和发光物体之间的关系提出了猜测。1859年，柯希霍夫和本生创造了一种实用分光镜，发现每一种元素的光谱都有区别于其它元素的特征谱线，从而首创了光谱分析法，并用这种方法发现了元素Cs（1860年）和Rb（1861年）。以后，人们用分光镜陆续发现了Tl、I、Ga、Sc、Ge、Ar和He等元素。人们还发现元素的可见光光谱就如同它们的化学性质一样，随原子序数的增大而周期地重现某些相似之处。1885年，巴耳末仔细地分析了由别人精确测定的四条氢谱线，发现这四条光谱线的波长可以用一个经验公式描述：

$$\lambda = b n^2 / (n^2 - 4), \quad n = 3, 4, 5, 6 \dots$$

式中  $b = 364.56 \text{ nm}$ , 是一个经验常数。巴耳末还根据此式预言了对应  $n = 7$  的谱线, 这为后人所证实。巴耳末还提出, 更一般的表达式应以  $m^2$  来代替 4, 这样, 可能得到其他线系。1889 年里德堡对碱金属的光谱规律作了经验总结。1908 年里兹提出了并合原则, 这是一个更为普遍的经验规律的表述: “在任何元素的光谱中的谱线波数可以写成两谱项之差。”这条原则用于氢原子, 则有

$$\tilde{\nu} = R_{\text{H}} [(1/m^2) - (1/n^2)]$$

式中  $\tilde{\nu}$  为谱线的波数;  $R_{\text{H}}$  是氢的里德堡常数;  $m$  和  $n$  均为正整数,  $m < n$ 。

直到 1913 年, 光谱学一直是一门经验科学, 光谱现象还未与原子或分子结构联系起来。1911 年卢瑟福曾提出过原子的行星模型。但人们根据这个模型, 按经典电动力学计算得到的氢原子光谱应是连续谱, 这和实验事实不相符合。为了解决这个疑难, 玻尔在 1913 年提出了在行星模型基础上的氢原子量子化轨道模型, 首次成功地将原子光谱与原子结构联系起来。这使得光谱学长期积累的大量数据和经验公式成为认识原子和分子结构的有力工具, 也使得光谱学成为量子力学理论的强有力的实验支柱。此后, 发展起来的量子力学又解决了玻尔理论所无法解决的问题, 并反过来为光谱学提供了坚实的理论基础。1960 年, 梅曼使红宝石中的铬离子实现了受激放大辐射, 制成了第一台激光器。从此, 激光不但给研究传统光谱学问题带来了新的手段, 而且还产生了新的光谱学分支——激光光谱学。

## 光谱学的分类和光谱区

如上所述, 光谱可以定义为光辐射强度按频率或波长的分布。依照谱线的分布形式分类, 光谱可分为: 线光谱、带光谱和连续谱 (参见图 1)。依照物质与光相互作用的方式划分, 它又可以分

为发射谱、吸收谱、荧光谱、散射谱。这四种光谱获得的手段也不一样。

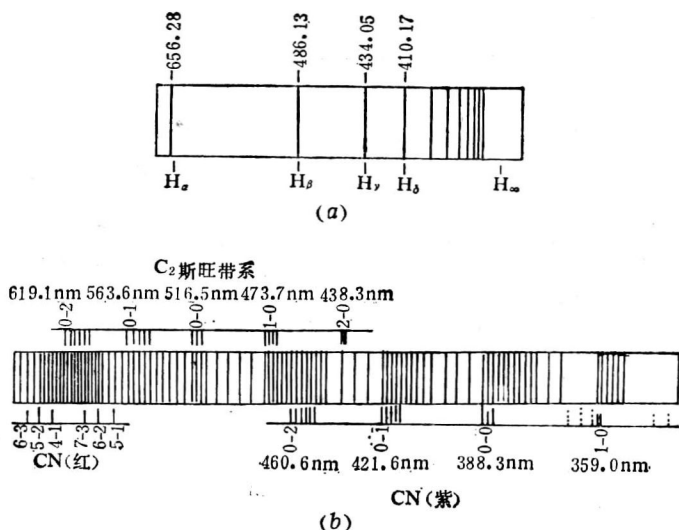


图1 典型光谱图

- (a) 可见区和近紫外区的氢原子发射光谱是典型的线光谱， $H_{\infty}$ 后是它的连续谱。
- (b) 空气中的碳弧带光谱（CN分子与 $C_2$ 分子的带系）

由光谱学发展历史自然形成的光谱区：

红外区：波长从 $1000\mu\text{m}$ 到 $0.76\mu\text{m}$ ，频率则从 $3 \times 10^{11}\text{Hz}$ 到 $4 \times 10^{14}\text{Hz}$ 的光谱。

可见光区：波长从 $760\text{nm}$ 到 $400\text{nm}$ ，频率在 $(4 \sim 7.5) \times 10^{14}\text{Hz}$ 范围内的光谱。

紫外区：波长从 $400\text{nm}$ 到 $10\text{nm}$ ，频率从 $7.5 \times 10^{14}\text{Hz}$ 到 $3 \times 10^{16}\text{Hz}$ 范围内的光谱。

这实际上仅仅是电磁辐射谱中的一小部分，波长大于 $1000\mu\text{m}$ 的电磁辐射是射谱区和微波区，波长小于 $10\text{nm}$ 的电磁辐射是X射线区。原子和分子在这几个电磁辐射区域内的辐射同样是和它们

的内部结构相关的，研究原子和分子的在这些区域中的电磁辐射的规律是波谱区和X射线谱学。

## 光谱学基本单位及换算关系

根据里兹合并原则及玻尔频率条件可知，光谱学中基本物理量是波长、波数、频率以及能级的能量。下面分述这些物理量的基本单位以及它们和国际单位制中相应单位的换算关系。

波长：谱线对应的电磁辐射的波长，即光波列中相邻的两个同相位点之间的距离。它用 $\lambda$ 标记，常以nm， $\mu\text{m}$ 作单位。

由于波长为200nm以上的光谱常在空气中摄取，因而给出的数据为 $\lambda_{\text{air}}$ ，换算到真空中的波长 $\lambda_{\text{vac}}$ 要用下式

$$\lambda_{\text{air}} = \lambda_{\text{vac}} / n$$

式中 $n$ 为空气折射率。为了方便起见，前人已制成表格将这两种波长对照排列。[12][26]

频率：每秒光波振荡次数，记作 $\nu$ 。单位为Hz。

波数：波传播方向上单位长度内的波长数

$$\tilde{\nu} = 1 / \lambda_{\text{vac}}$$

单位为 $\text{cm}^{-1}$  (Kayser)，是国际单位制中 $\text{m}^{-1}$ 的百分之一。

能量：原子和分子的能级的能量常以eV及 $\text{cm}^{-1}$ 为单位。其中 $\text{cm}^{-1}$ 是似能量单位 (pseudoenergy units)，是相应能级的谱项值。本书中能量用符号 $E$ 标记。按照1eV的定义，可得换算关系

$$1\text{eV} = 1.60219 \times 10^{-19}\text{J}$$

$\text{cm}^{-1}$ 和J的换算关系则可从 $E = hc\tilde{\nu}$ 式得到

$$1\text{cm}^{-1} = 1.98554 \times 10^{-23}\text{J}$$

于是

$$1\text{eV} = 8065.479\text{cm}^{-1}$$

以上能量单位之间的换算关系由于常数取值上的差异，各书上可能略有不同。因此为了避免因所取常数数值的不同而引起计

算结果的不同，理论计算中常用所谓里德堡 (Ry) 或哈却利 (Hartree) 作能量单位，1Ry等于氢原子基态能量的绝对值，即约为13.6eV。而1Hartree等于2Ry。

## 光谱仪和光信号探测器

测量光谱的仪器为光谱仪。光谱仪主要由色散元件(如光栅、棱镜)、光阑及狭缝、代替人眼的光电探测器件等组成。常用的光谱仪有三种：单色仪、摄谱仪和光多道分析仪。在单色仪中，入射光被色散后只有一小部分能通过出射狭缝，被光电接收器探测到。这一小部分光包含了 $\lambda$ 到 $\lambda + \Delta\lambda$ 波长范围内的光谱信息， $\Delta\lambda$ 的大小随狭缝的调整及光栅的分辨本领而变化。当旋转光栅时，不同波长的光信号依次扫过出射狭缝，由函数记录仪记录下来。摄谱仪是将色散开的光通过一个窗口，同时投射到一块感光胶板上，冲洗后，感光胶板上的黑度分布就是光谱的单色强度分布。可见，它可同时记录下相当宽光谱范围内的光谱信息。但由于感光胶板灵敏度不高，一般需曝光数秒，用于脉冲放电激励或高强度脉冲光激励时，往往不能令人满意地记录下足够清晰的光谱。光多道分析仪恰是改进了这一点，它用阵列二极管代替感光胶板，接受到的光电信号立刻送入计算机进行处理，然后显示在屏幕上，并且还可将这较宽波长范围内的光谱信息存储在磁盘中，以便保存、

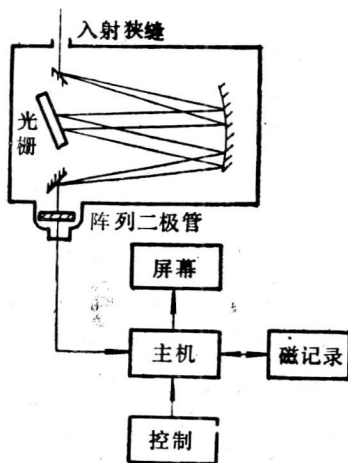


图2 光多道分析仪OMA原理图

查用、对比。光多道分析仪综合应用了计算机技术、半导体技术，是现代科学技术的结晶。由于它将分光、光电探测、信号处理三

种功能集于一体，因此成为当今激光光谱分析的主要仪器之一。

光多道分析仪的原理图示于图2，图中仅画出入射光中一个波长成份的光路，实际上仪器可记录一个相当宽的波长范围内的光谱。

光的探测器件的光谱灵敏度是决定光谱分析灵敏度的重要因素之一。在紫外和可见光区常用光电倍增管作探测器，对于微弱信号则用光子计数器。在光多道分析仪 (OMA) 中用的是阵列二极管及光导摄像管 (Vidicon)，表1列出了美国EG & G公司生产的OMA III中所用的探测器性能。在红外谱区的探测器有利用材料的光敏电阻特性做成的光导管，如CdS、PbS材料做成的光导管的光谱响应范围为1~4 $\mu$ m。一种掺铜、金、锌的光导管的光谱响应范围沿伸到20 $\mu$ m。还有用热释电器件或热电堆作探测器，它们的

表1 OMA I 探测器性能

型 号	1252B, 1252G	1254, 1254E	1412, 1412F
探测器类型	B: Si玻璃阵列二极管 G: Si石英阵列二极管	SIT光导摄像管 翻转速度<40ns	Si阵列二极管
波长范围 (nm)	B: <350~1100 G: <250~1100	1254: <350~830 E: <350~850	1412: <180~1100 F: <350~1100
量子效率	B: 0.95(600nm) G: $\begin{cases} 0.75(480nm) \\ 0.09(300nm) \end{cases}$	1254: 0.15(480nm) E: 0.093(800nm)	1412: 0.7(650nm) F: 0.7(600nm)
灵敏度 (光子数/计数)	B: 2100(600nm) G: 2700(480nm)	1254: 14(480nm) E: 215(800nm)	1412: 1750(650nm) F: 1750(600nm)
线性响应畸变度	<1%	<1%	<1%
阵列二极管的灵敏度不均匀性	$\pm 5\%$	$\pm 10\%$	$\pm 5\%$
阵列元数	512 $\times$ 512	512 $\times$ 512	1024 $\times$ 1
系统噪声 (计数/扫描一次)	<1	<3	<2

灵敏度几乎和波长无关，它们的灵敏度较低，所以一个低噪声的电子放大电路常是红外光谱探测的重要环节。还有一种叫果列(Golay)的探测器，它基于入射光可加热其中气体，而使其压力发生变化，从而产生了探测器金属表面的振动。当它和灵敏度高的扬声器连接使用就构成了光声接收器，这种探测器和入射光波长无关，它的灵敏度和所充气体的种类有关。



# 第一章 简单原子光谱

氢原子和类氢离子、碱金属原子可归类为简单原子，是因为其结构相对其他原子简单，光谱也简单。但从他们的光谱中得到一些规律性东西也是适用于其他原子的。

## § 1.1 氢原子和类氢离子光谱

氢原子和类氢离子的结构相类似，都是由原子核和核外一个电子构成。只是类氢离子的原子核带有大于一个单位的正电荷（如  $\text{He}^+$ 、 $\text{Li}^{++}$  等）。因此可以想象出它们的光谱有类似的规律。

### § 1.1.1 能级结构

由于原子的线度（约  $10^{-10}\text{m}$ ）和核的线度（约  $10^{-14}\text{m}$ ）相比要大得多，因此核电荷可用点电荷近似。核外电子在核电荷形成的静电场中运动，对单电子系统，其哈密顿算符

$$\mathbf{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1-1)$$

式中第一项为动能算符， $\mu$ 为单电子系统的约化质量；第二项为位能算符， $Z$ 为原子序数， $r$ 为核到电子的距离。代入薛定谔定态波动方程  $H\Psi = E\Psi$ ，可解出电子态波函数

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (1-2)$$

用态矢量标记，则可写为  $|n, l, m\rangle$ ，其中  $n$  为主量子数， $l$  为角量子数， $m$  为磁量子数。前几个归一化的径向波函数和角向波函数列于附录四。由方程也解出了单电子系统的分立能级的能量为

$$E_n = -\mu Z^2 e^4 / 2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2 \quad (1-3)$$