

# 原子光谱及晶体光谱 原理与应用

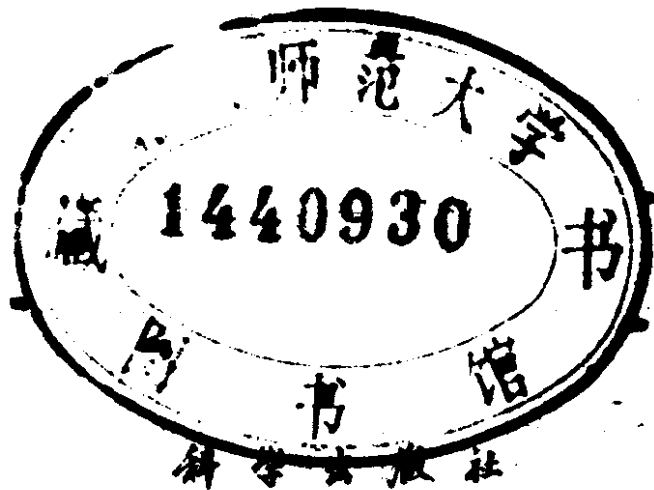
宋增福 著

科学出版社

JY1/68/23

# 原子光谱及晶体光谱 原理与应用

宋增福 著



1987

## 内 容 简 介

本书着重阐述原子光谱和晶体光谱理论、实验操作和实际应用。书中用半经典模型和量子理论讨论了原子光谱的规律，并用不可约张量方法计算复杂原子能级的能量值。该书在介绍了群论方法及其在光谱学中的应用之后，并以此为基础讨论了有关的离子能级在晶体场中的分裂；在介绍了基本原理的同时，还联系了原子光谱分析、固体激光和固体发光等领域中的应用。

本书可供从事原子光谱分析、固体激光和固体发光的科技人员阅读，也可供高等院校上述专业高年级师生、研究生参考。

## 原子光谱及晶体光谱原理与应用

宋增福 著

责任编辑 刘海龄

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

北京景山学校印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1987年7月第一版 开本：787×1092 1/32

1987年7月第一次印刷 印张：8<sup>5</sup>/<sub>8</sub>

印数：0001—2,800 字数：195,000

统一书号：15031·827

本社书号：4933·15-4

定价：2.05元

## 前 言

自从牛顿于 1672 年利用三棱镜观察太阳光谱以来,已有三百多年的历史了。在这相当长的时间里,人们通过科学实验和生产实践不断丰富光谱知识。特别是量子力学创立以后,光谱学的发展更是日新月异,而它的应用亦更加广泛。

本书包括原子光谱学和晶体光谱学两个部分。第一章到第四章主要阐述原子光谱的实验规律以及有关的一些基本原理。

第五章非常简单地介绍用于发射光谱的电弧和火花光源。

第六章阐述群论的一些基本原理及其应用。在此基础上扼要地介绍不可约张量方法,并用此方法计算  $(nl)^{k_0}$  电子组态的能级的能量值。

本书是以简明的方式着重阐明原子光谱和晶体光谱的有关重要原理,并适当地介绍一些应用。数学上的运算则力求简单,并注意由浅入深,循序渐进。

编写此书以供从事原子发射光谱分析的科技人员以及从事固体激光和固体发光的科技与工程技术人员阅读;亦可作为高等学校高年级学生、研究生和教师的参考书。

我的老师钱振彭教授仔细地审阅了全部初稿,提出了很多宝贵的意见,给了我很大的教益和帮助。著者根据钱先生的意见和建议作了认真的修改,特向钱先生表示深切的谢意。

宋增福

于北京大学

# 目 录

前言 .....	( iii )
第一章 氢原子光谱 .....	( 1 )
§ 1 氢原子光谱的线系 .....	( 1 )
§ 2 玻尔的氢原子和类氢离子的定态理论 .....	( 12 )
§ 3 薛定谔方程 .....	( 25 )
第二章 碱金属原子光谱 .....	( 39 )
§ 4 钠原子光谱线系的一般规律 .....	( 39 )
§ 5 原子结构的中心力场 .....	( 46 )
§ 6 碱金属原子光谱线的双重结构 .....	( 54 )
§ 7 碱金属原子光谱线的强度 强度和定则 .....	( 64 )
§ 8 碱金属原子光谱线在外磁场中的分裂 .....	( 71 )
第三章 二价原子的光谱 .....	( 84 )
§ 9 角动量的耦合 .....	( 84 )
§ 10 碱土金属原子的光谱 .....	( 88 )
§ 11 矢量模型 朗德间隔定则 .....	( 96 )
§ 12 光谱线的强度 .....	( 104 )
§ 13 钙原子的双电子激发态 .....	( 112 )
§ 14 外层价电子为p电子时的原子光谱 .....	( 118 )
§ 15 塞曼效应和帕邢-巴克效应 ( $\{LS\}$ 耦合) .....	( 130 )
第四章 复杂原子光谱 .....	( 135 )
§ 16 复杂原子光谱 分支定则 .....	( 135 )
§ 17 复杂原子光谱项的表示 .....	( 136 )
第五章 用于发射光谱分析的光源 .....	( 145 )
§ 18 电弧光源 .....	( 145 )
§ 19 火花光源 .....	( 149 )

§ 20	原子光谱学的应用 .....	(150)
<b>第六章</b>	<b>原子结构的量子理论 .....</b>	<b>(154)</b>
§ 21	群论及其应用 .....	(154)
§ 22	原子结构的量子理论 不可约张量方法 .....	(208)
<b>第七章</b>	<b>单晶体中的离子光谱 .....</b>	<b>(227)</b>
§ 23	三价稀土离子在单晶体中的光谱 .....	(227)
§ 24	红宝石中三价铬离子的光谱 .....	(237)
§ 25	晶体场理论 .....	(248)
§ 26	固体激光器和固体发光材料 .....	(254)
<b>练习题</b>	.....	<b>(260)</b>
<b>参考文献</b>	.....	<b>(263)</b>
<b>汉英人名对照表</b>	.....	<b>(265)</b>
<b>索引</b>	.....	<b>(266)</b>

# 第一章 氢原子光谱

## § 1 氢原子光谱的线系

本节先简单介绍有关的基础物理知识,然后讨论氢原子光谱的线系。

### 1. 有关的基础物理知识

(1) **动能和势能** 一个质量为  $m$  的物体以速度  $v$  作匀速直线运动时具有的动能为:

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 \quad (1.1)$$

又距离地平面  $h_0$  处的物体的势能 (重力势能) 为:

$$E_p = mgh_0 \quad (1.2)$$

此时取地平面 ( $h_0 = 0$  处) 的势能值为零。式 (1.2) 中的  $g$  是重力加速度,  $g = 980$  厘米/秒<sup>2</sup>。式 (1.1) 和 (1.2) 中的  $E_k$  和  $E_p$  的单位为尔格,  $m$  的单位为克, 式 (1.1) 中的  $v$  的单位为厘米/秒, 式 (1.2) 中的  $h_0$  的单位为厘米。

(2) **动量** 质量为  $m$  的物体以匀速度  $v$  在光滑的平面上运动时所具有的动量  $P_0$  为:

$$P_0 = mv \quad (1.3)$$

式 (1.3) 中  $P_0$  的单位为克·厘米/秒。

(3) **圆周运动** 如图1.1, 粒子以切向速度  $v$  作圆周运动时,  $v$  与半径  $r_0$  和转速  $n_0$  (单位时间内转动的圈数) 的关系为:

$$v = 2\pi r_c n_c / 60 \quad (1.4)$$

式中  $r_c$  的单位为厘米,  $n_c$  的单位为转/分。粒子的角速度  $\omega_0$  为:

$$\omega_0 = 2\pi n_c / 60 \quad (1.5)$$

式中  $\omega_0$  的单位是弧度/秒。此时向心加速度  $a_n$  为:

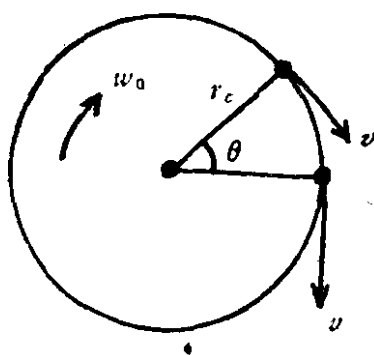


图 1.1 粒子作匀速圆周运动

$$a_n = \frac{v^2}{r_c} = \omega_0^2 r_c \quad (1.6)$$

式 (1.6) 中  $a_n$  的单位是厘米<sup>2</sup>/秒, 并且有:

$$v = r_c \omega_0 \quad (1.6a)$$

(4) 角动量  $P_\phi$  粒子作圆周运动时的角动量  $P_\phi$  是:

$$P_\phi = mvr_c \quad (1.7)$$

$P_\phi$  的单位是克·厘米<sup>2</sup>/秒。

(5) 振动和波 如图1.2所示为一端 ( $B_a$ 端) 固定的弦,  $A_b$  为自由端。在  $A_b$  点拉紧, 并使该点作一上下振动。这样, 振动就从  $A_b$  点向  $B_a$  点传播, 形成波。所以波是振动在媒质中的传播。已知振动的周期  $T$  与频率  $\nu$  的关系为:

$$\nu = \frac{1}{T} \quad (1.8)$$

式 (1.8) 中  $T$  的单位为秒,  $\nu$  的单位是赫兹 (周)。又引入圆频率  $\omega$ , 它与  $\nu$  和  $T$  的关系为:



$$\omega = 2\pi\nu = \frac{2\pi}{T} \quad (1.9)$$

$\omega$  的单位是弧度/秒。通常的振动是简谐振动,可以用余(或正弦)函数表示:

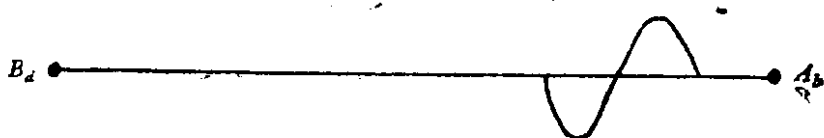


图 1.2 一端固定的弦的振动

$$y = A_m \cos(\omega t + \phi') \quad (1.10)$$

式中  $t$  (单位为秒) 代表时间,  $y$  是振动时粒子离开平衡位置 (如图1.2的  $A, B$  位置) 的位移,  $A_m$  为振幅, 即最大位移。  $\phi'$  为初位相, 它的单位为弧度,  $(\omega t + \phi')$  为位相 (它的单位亦是弧度)。由式 (1.10) 可画出如图1.3(a) 所示的振动图形, 此时  $y$  可表示为  $y = f(t)$ 。图中相邻波峰 (或波谷) 间的间隔即为周期  $T$ 。可以把  $y$  表示为与波源距离  $r$  的函数, 即  $y = f(r)$ 。同样可画出如图1.3(b) 所示的波动图。相邻波峰 (或波谷) 间的距离即为波的波长  $\lambda$ 。如以  $c$  为光速, 在光波的情况下, 则有:

$$\lambda = cT \quad (1.10a)$$

式中的  $c$  等于 ( $T$  的单位为秒)  $3 \times 10^{10}$  厘米/秒  
于是式 (1.10a) 中的  $\lambda$  的单位则为厘米。对于光波,  $\lambda$  常用埃或微米为单位。它们与厘米的关系为:

$$1 \text{ 埃} = 10^{-8} \text{ 厘米}$$

$$1 \text{ 微米} = 10^{-4} \text{ 厘米}$$

如果还有一个简谐波

$$y' = A_m (\cos \omega t + \phi'') \quad (1.10b)$$

则以式 (1.10) 和 (1.10b) 表示的两个波的位相差为  $(\phi' - \phi'')$ 。

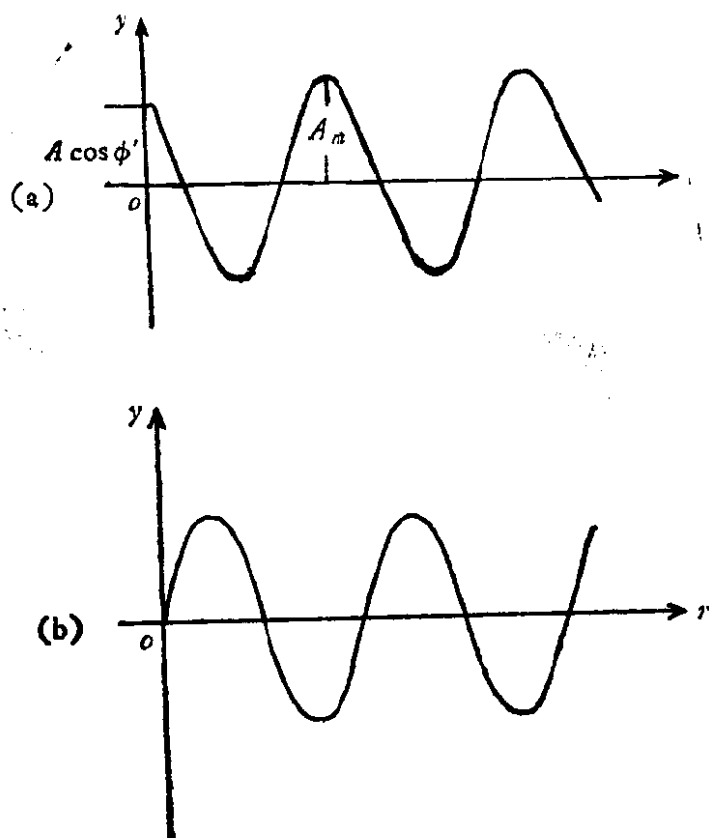
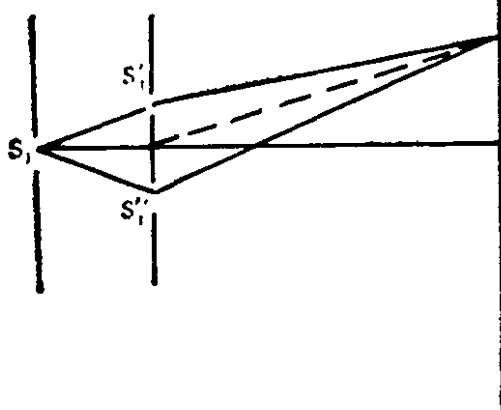


图 1.3 余弦波形图: (a) 振动图, (b) 波动图

(6) 光的干涉和衍射 如图1.4所示,一束单色光(即该束光的波长或频率恒定)通过窄狭缝  $S_1$ , 根据光的波动学说,



$S_1$  上各点可以看作是新的振动中心,各自产生球面次波。次波通过与  $S_1$  靠得很近且对称分布的窄狭缝  $S'_1$  和  $S''_1$ , 则从  $S'_1$  和  $S''_1$  又重新产生柱面次波并继续向右传播。它们将在空间叠加,并在屏幕  $B_1$  上呈现一系列亮暗相间的条纹,如图1.5所示。这就是光的干涉现象,它反映了

图 1.4 双缝干涉现象

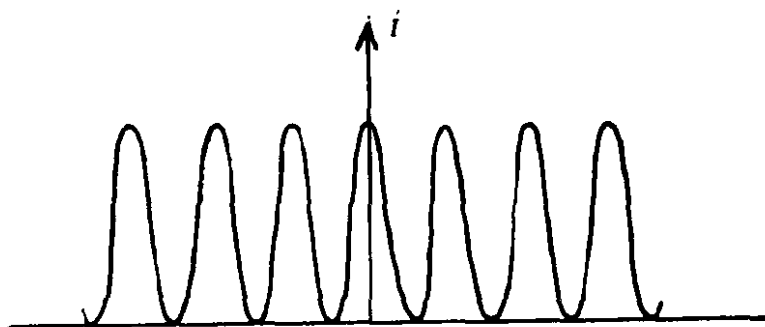


图 1.5 光的干涉条纹 (图中  $I$  表示光的强度)

光的波动性。如果按几何光学的观点,当来自狭缝  $S_1$  的光通过  $S_1$  和  $S_2$  后,在屏幕  $B_0$  上则是它们的象。

如图1.6,单色光源  $L_0$  发出的光射向窄单狭缝  $S_1$ ,在离缝较远处有一屏幕  $B_0$ ,此时在屏上呈现出一组明暗交替的条纹,条纹近似为等距。中心条纹亮度最高,逐渐依次减弱。这就是光的衍射,它也反映了光的波动性。实际上,按波动学说光正是以光速  $c$  传播的电磁波。

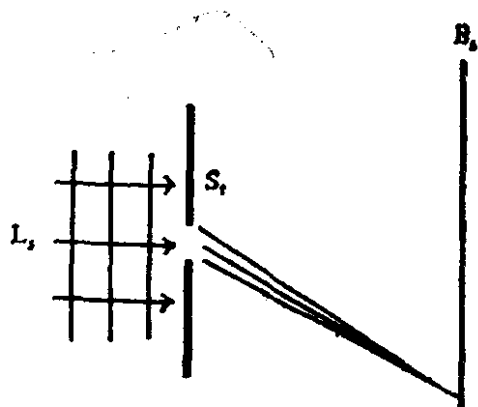


图 1.6 光的单缝衍射

(7) 静电力 如图 1.7 所示,在空间  $A_0$  和  $B_0$  两点分别放置点电荷  $+Q$  和  $+q$ ,它们相距  $r_0$ 。则在它们之间的相互作用力  $F_0$  为:

$$F_0 = \frac{qQ}{r_0^2} \quad (1.11)$$

方向如图所示。式 (1.11) 是熟知的库仑定律。这里  $Q$  和  $q$  的单位是静电单位。式中  $F_e$  是静电力, 它的单位是达因。又如如图 1.7, 设在  $B_e$  处置  $-q$  电荷替代  $+q$  电荷, 当把  $-q$  从  $B_e$  移至无穷远处 (即  $+Q$  的作用为零处), 则必须有外力对  $-q$  做功。反之, 从无穷远处移至  $B_e$  点, 则  $+Q$  对  $-q$  做功。

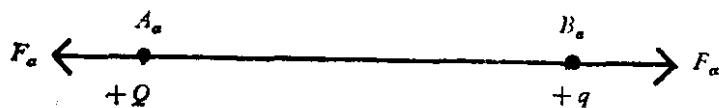


图 1.7 点电荷  $Q$  与  $q$  间的相互作用

(8) 光电效应 图 1.8 所示的是进行光电效应的实验装置, 图中  $GD$  是抽成真空并带有石英窗口的玻璃容器, 内封有阳极  $A_e$  和阴极  $K_e$ 。  $A_e$  和  $K_e$  间加有恒定的直流电压  $U$  (电压  $U$  的单位为伏特)。 当一束光  $L_e$  照射  $K_e$  后, 它便发射电子, 形成光电流, 由检流计  $G_e$  检测, 这就是光电效应。 1905 年, 爱因斯坦提出光量子 (或称光子) 的概念满意地解释了这个现象。 也就是, 他把光视作光子, 根据爱因斯坦理论, 每

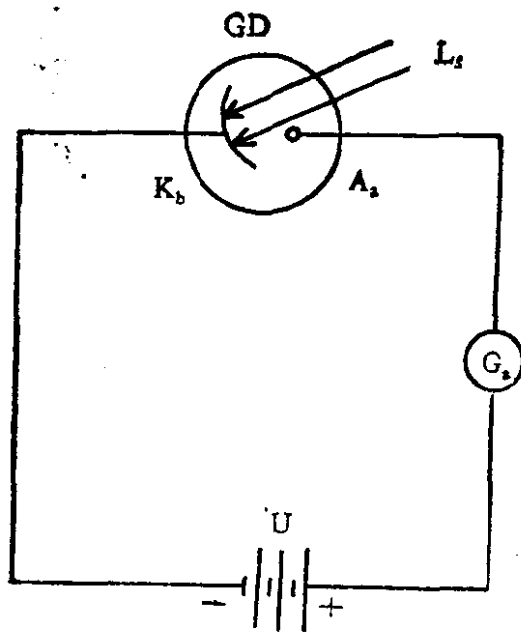


图 1.8 光电效应实验装置

个光子具有的能量  $E$  为:

$$E = h\nu \quad (1.12)$$

式 (1.12) 中的  $h$  是普朗克 (M. Planck) 常数,  $\nu$  是光的频率。

又按照相对论的能量与质量的关系, 有:

$$E = mc^2 \quad (1.12a)$$

式中  $c$  是光速。由此光子具有质量, 其数值应等于:

$$m = \frac{E}{c^2} = \frac{h\nu}{c^2} \quad (1.12b)$$

相应地, 光子也具有动量  $P_0$ , 它等于

$$P_0 = mc = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (1.13)$$

式 (1.13) 中的  $\lambda$  为光的波长。以上几式表明了光的微粒性。但是这些公式中又含有与其波动性有关的物理量, 即频率  $\nu$  和波长  $\lambda$ 。这就反映了光的波粒二象性。

(9) **德布罗意波** 1924年, 德布罗意 (L. De Broglie) 在光的二象性的启发下, 提出实物粒子 (如电子, 质子和中子等) 也具有波粒二象性的假设。他指出, 具有确定动量  $P_0$  和能量  $E$  的不受外场作用的自由粒子 (例如自由电子) 相当于频率为  $\nu$  和波长为  $\lambda$  的平面波。  $P_0$  和  $E$  与  $\nu$  和  $\lambda$  间的关系如同光子与光波的关系一样, 有:

$$E = h\nu \quad (1.14)$$

以及

$$P_0 = \frac{h}{\lambda} \quad (1.14a)$$

上述二式就是德布罗意关系式。这种表示自由粒子的平面波称为德布罗意波。电子衍射实验证实了这个假设。这种实验装置如图1.9所示。实验要在真空中进行。  $K_0$  是发射电子的阴极,  $D_0$  是带有小孔的金属板。在  $K_0$  与  $D_0$  间加以直流恒定

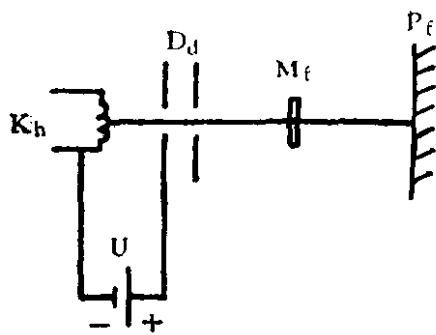


图 1.9 电子衍射实验装置

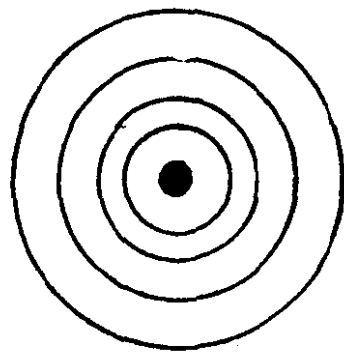


图 1.10 电子衍射花纹

电压  $U$ 。穿过小孔的电子打到晶体薄片  $M_f$  上。电子透过  $M_f$  后到达  $P_f$  处的感光底片，在底片上呈现了如图 1.10 所示的衍射花纹。薄片  $M_f$  相对于自由电子（德布罗意波）是一组窄狭缝。这明显地表明了自由电子的波粒二象性，而束缚在原子中的电子（束缚电子）亦具有波粒二象性。最后，把表示波的主要特征量归结如下：

(1) 波长  $\lambda$ ，以埃为单位，1埃 =  $10^{-8}$ 厘米；有时用微米为单位，1微米 =  $10^{-4}$ 厘米 = 10000埃。

(2) 频率  $\nu$ ，以赫兹（或周）为单位。

(3) 周期  $T$ ，以秒为单位。

(4) 波数  $\tilde{\nu}$ ，以厘米<sup>-1</sup>为单位。厘米<sup>-1</sup>是一种惯能量单位<sup>[1]</sup>，它与电子伏（一种能量单位）有着密切的联系。 $\tilde{\nu}$ 与  $\lambda$ 的关系为：

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} (\text{厘米}^{-1}) \quad (1.15)$$

很明显，式 (1.15) 中的  $\lambda$  应以厘米为单位，如果  $\lambda$  以埃为单位，则有：

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda \times 10^{-8}} (\text{厘米}^{-1}) \quad (1.15a)$$

由

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (1.16)$$

可知:

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} \quad (1.17)$$

或

$$\nu = c\bar{\nu} \quad (1.18)$$

$\bar{\nu}$  的含义是每厘米内的波数目。

物理学中常用的单位制主要是:

(1) 高斯厘米-克-秒制, 即 CGS 制(用于力学称 CGS 制)或 CGSE 制(用于电学称 CGSE 制)。

(2) 米-千克-秒制, 即 MKS 制; 或米-千克-秒-安培制, 即 MKSA 制。

这二种单位制本书都将采用。表 1.1 列出一些常用的物理量。表 1.2 则列出一些常用的物理常数。

表 1.1 一些常用的物理量

物理量	高斯厘米-克-秒制	米-千克-秒制	对应关系
长度	厘米 (cm)	米 (m)	1米=100厘米
重量	克 (g)	千克 (kg)	1千克=1000克
时间	秒 (sec)	秒 (sec)	
力	达因 (dyn)	牛顿 (N)	1牛顿=10 <sup>5</sup> 达因
动量	克·厘米/秒	千克·米/秒	
角动量	克·厘米 <sup>2</sup> /秒	千克·米 <sup>2</sup> /秒	
能量	尔格 (erg)	焦尔	1焦尔=10 <sup>7</sup> 尔格
能量	尔格	电子伏 (eV)	1电子伏=1.6022 × 10 <sup>-12</sup> 尔格
气压	毫米汞高 (mmHg)	帕 (Pa)	1帕=7.502 × 10 <sup>-1</sup> 毫米汞高
频率	赫兹 (Hz), 周	赫兹 (Hz), 周	
电荷	静电单位 (CGSE 单位)	库仑 (C)	1库仑=3 × 10 <sup>9</sup> 静电单位

续表

物理量	高斯厘米-克-秒制	米-千克-秒制	对应关系
电压	CGSE 单位	伏特(V), 伏	1伏特 = $\frac{1}{300}$ CGSE单位
电容		法拉 (F)	
电感		亨利 (H)	
磁感应强度	高斯(gauss)	特斯拉 (T)	1特斯拉 = 10000高斯
温度	开 (K)	开 (K)	

表 1.2 一些常用的物理常数

名称	常数值
普朗克常数 $h$	$6.6262 \times 10^{-27}$ 尔格·秒
普朗克常数 $\hbar (\hbar = \frac{h}{2\pi})$	$1.0546 \times 10^{-27}$ 尔格·秒
玻尔兹曼常数 $k$	$1.381 \times 10^{-6}$ 尔格/开
电子电荷 $e$	$4.8030 \times 10^{-10}$ 静电单位 ( $1.6022 \times 10^{-19}$ 库仑)
质子电荷 $e$	$4.8030 \times 10^{-10}$ 静电单位
电子静质量 $m_e$	$9.1095 \times 10^{-28}$ 克
质子静质量 $m_p$	$1.6727 \times 10^{-24}$ 克
玻尔半径 $a_0$	$5.292 \times 10^{-8}$ 厘米
精细结构常数 $\alpha$	1/137
里德伯常数 $R_\infty$	$109737.424$ 厘米 <sup>-1</sup>
里德伯常数 $R_H$	$109677.759$ 厘米 <sup>-1</sup>
角度单位间的转换	1弧度 = $57.3^\circ$ $\pi$ 弧度 = $180^\circ$

## 2. 氢原子光谱的线系

氢气常以分子状态存在。在实验室里,为要记录下比较纯的氢原子谱线,一般情况下可用如图1.11所示的简单装置。图中  $T_0$  是内径约 1 厘米的辉光放电管, D.V. 是 0—10 千伏的直流高压电源,  $R'$  是限流电阻, mA 是毫安表。实验时,选取



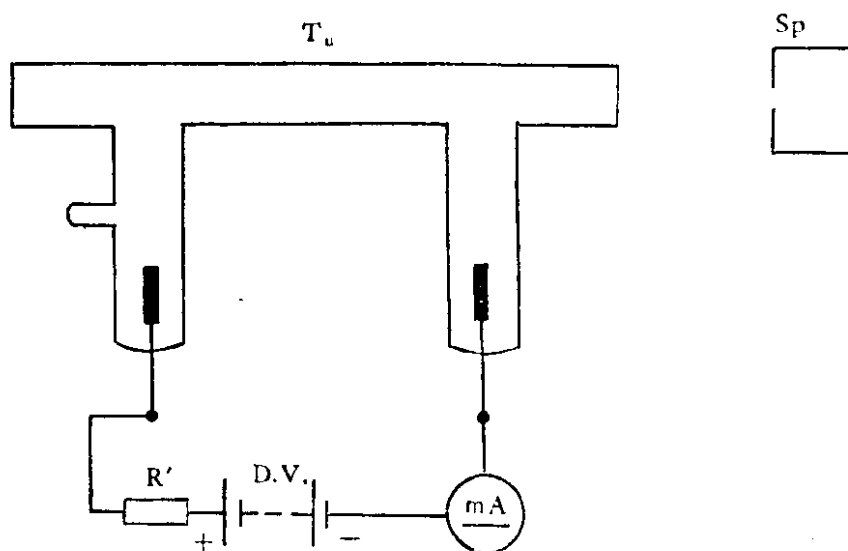


图 1.11 记录氢原子光谱巴耳末线系的实验装置

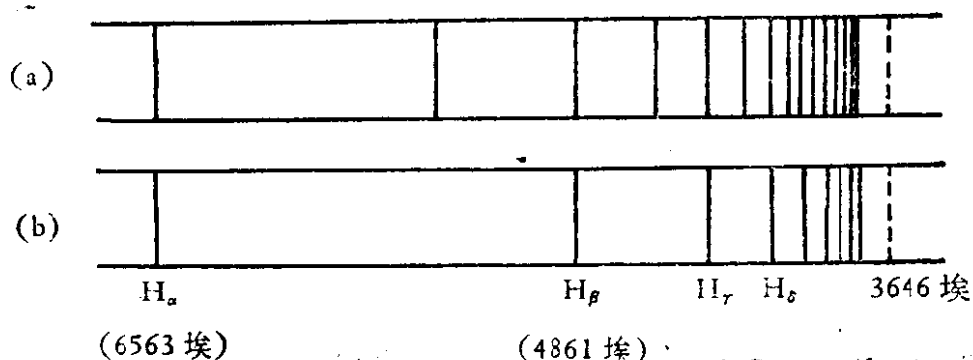


图 1.12

(a) 氢离子光谱的巴耳末线系, (b) 氢原子光谱的巴耳末线系

氢气的气压约为 1 毫米汞高, 放电电流约 10 毫安, 用摄谱仪 Sp 就可以拍摄下氢原子光谱的巴耳末线系。这个线系位于 3646—6563 埃的波段区域内, 光谱如图 1.12 (b)。到目前为止, 已经观察到七个氢原子光谱线系, 它们分布在从真空紫外到中红外的波段区域内。表 1.3 列出这七个线系的名称、发现年代以及它们所在的大致波段区域, 常用下列公式表示氢原子的每一条光谱线的波数 (厘米<sup>-1</sup>) 值, 即:

$$\tilde{\nu} = R_H \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = T_m - T_n \quad (1.19)$$