

第四章 碱金属原子

4.1 已知Li原子光谱主线系最长波长 $\lambda = 6707 \text{ \AA}$ ，辅线系系限波长 $\lambda_{\infty} = 3519 \text{ \AA}$ 。求锂原子第一激发电势和电离电势。

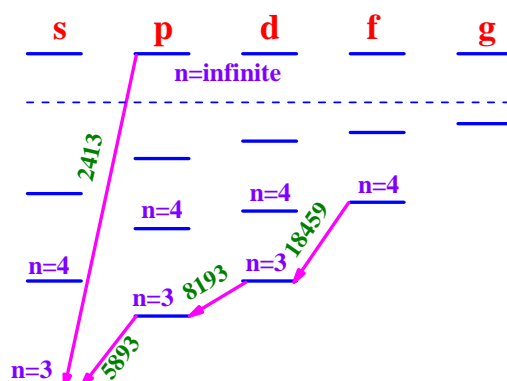
解：主线系最长波长是电子从第一激发态(2P)向基态(2S)跃迁产生的。辅线系系限波长是电子从 $n=\infty$ 向第一激发态(2P)跃迁产生的。设第一激发电势为 V_1 ，电离电势为 V_{∞} ，则有：

$$eV_1 = h \frac{c}{\lambda} \quad \therefore V_1 = \frac{hc}{\lambda e} = 1.850 \text{ eV}$$

$$eV_{\infty} = h \frac{c}{\lambda} + h \frac{c}{\lambda_{\infty}} \quad \therefore V_{\infty} = \frac{hc}{e} \left(\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\lambda_{\infty}} \right) = 5.38 \text{ eV}$$

4.2 Na原子的基态3S。已知其共振线波长为 5893 \AA ，漫线系第一条的波长为 8193 \AA ，基线系第一条的波长为 18459 \AA ，主线系的系限波长为 2413 \AA 。试求3S、3P、3D、4F各谱项的项值。

解答：Na原子能级示意图及题中所述各跃迁如下：



理论上原子的共振线(可以因为频率相同而发生共振被吸收原子吸收的光子)可以有很多条。题中所谓共振线指第一激发态与基态之间的跃迁。对应该跃迁的共振截面是最大的。

与氢原子相似，碱金属原子的光谱跃迁的波数可以表达为

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{m^*2} - \frac{1}{n^*2} \right) = T(m) - T(n)$$

由题中已知信息得：

$$\frac{1}{2413 \text{ \AA}} = T(3S) - T(\infty) = T(3S) \quad \frac{1}{5893 \text{ \AA}} = T(3S) - T(3P)$$

$$\frac{1}{8193 \text{ \AA}} = T(3P) - T(3D) \quad \frac{1}{18459 \text{ \AA}} = T(3D) - T(4F)$$

容易解出： $T_{3S} = 4.144 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ $T_{3P} = 2.447 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$

$$T_{3D} = 1.226 \times 10^6 \text{ m}^{-1} \quad T_{4F} = 0.684 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$$

4.3 K 原子共振线波长 7665 \AA ，主线系的系限波长为 2858 \AA 。已知 K 原子的基态 $4S$ 。试求 $4S$ 、 $4P$ 谱项的量子数修正项 Δ_s, Δ_p 值各为多少？

解：K 原子主线系波数： $\tilde{\nu} = 4S - nP \quad n = 4, 5, 6, \dots$

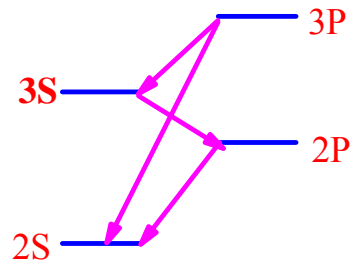
$$\therefore \tilde{\nu}_r = 4S - 4P = \frac{R}{(4 - \Delta S)^2} - \frac{R}{(4 - \Delta P)^2} = \frac{1}{\lambda_r} \quad \tilde{\nu}_\infty = 4S = \frac{R}{(4 - \Delta S)^2} = \frac{1}{\lambda_\infty}$$

设 $R_K \approx R$ ，则解得： $\Delta_s = 2.23, \Delta_p = 1.76$

4.4 Li 原子的基态项 $2S$ 。当把 Li 原子激发到 $3P$ 态后，问当 $3P$ 激发态向低能级跃迁时可能产生哪些谱线(不考虑精细结构)？

答：基态 $2S$ 与激发态 $3P$ 之间存在有中间激发态 $2P$ 和 $3S$ 。由于原子实的极化和轨道贯穿的影响，使碱金属原子中 n 相同而 l 不同的能级有很大差别，当从 $3P$ 激发态向低能级跃迁时，不考虑精细结构，由选择定则： $\Delta l = \pm 1$ ，可能产生四条光谱，分别由以下能级跃迁产生：

$$3P \rightarrow 3S; 3S \rightarrow 2P; 2P \rightarrow 2S; 3P \rightarrow 2S。$$



4.5 为什么谱项 S 项的精细结构总是单层结构？试直接从碱金属光谱双线的规律和从电子自旋与轨道相互作用的物理概念两方面分别说明之。

答：碱金属光谱线三个线系头四条谱线精细结构的规律性。第二辅线系每一条谱线的二成分的间隔相等，这必然是由于同一原因。第二辅线系是诸 S 能级到最低 P 能级的跃迁产生的。最低 P 能级是这线系中诸线共同有关的，所以如果我们认为 P 能级是双层的，而 S 能级是单层的，就可以得到第二辅线系的每一条谱线都是双线，且波数差是相等的情况。

主线系的每条谱线中二成分的波数差随着波数的增加逐渐减少，足见不是同一个来源。主线系是诸 P 能级跃迁到最低 S 能级所产生的。我们同样认定 S 能级是单层的，而推广所有 P 能级是双层的，且这双层结构的间隔随主量子数 n 的增加而逐渐减小。这样的推论完全符合碱金属原子光谱双线的规律性。因此，肯定 S 项是单层结构，与实验结果相符合。

碱金属能级的精细结构是由于碱金属原子中电子的轨道磁矩与自旋磁矩相互作用产生附加能量的结果。S 能级的轨道磁矩等于 0，不产生附加能量，只有一个能量值，因而 S 能级是单层的。

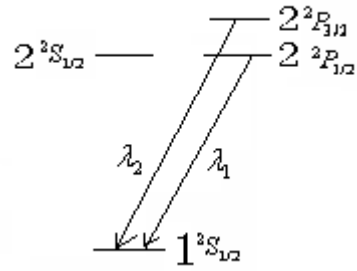
4.6 计算氢原子赖曼系第一条的精细结构分裂的波长差。

解：赖曼系的第一条谱线是 $n=2$ 的能级跃迁到 $n=1$ 的能级产生的。根据选择定则，跃迁只能发生在 $2^2P \rightarrow 1^2S$ 之间。而 S 能级是单层的，所以，赖曼系的第

一条谱线之精细结构是由 P 能级分裂产生的。

氢原子能级的能量值由下式决定：

$$E = \frac{-R}{n^2} - \frac{Ra^2}{n^3} \times \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right)$$



$$\because E(2^2P_{3/2}) - E(1^2S_{1/2}) = \frac{1}{\lambda_2} \quad E(2^2P_{1/2}) - E(1^2S_{1/2}) = \frac{1}{\lambda_1}$$

$$E(2^2P_{3/2}) = -R \frac{16+a^2}{64} \quad E(2^2P_{1/2}) = -R \frac{16+5a^2}{64} \quad E(1^2S_{1/2}) = -R \frac{4+a^2}{4}$$

因此，有： $\Delta\lambda = 5.4 \times 10^{-13} \text{ m} = 5.4 \times 10^{-3} \text{ \AA}$

4.7 Na 原子光谱中得知其 3D 项的项值 $T_{3D} = 1.2274 \times 10^6 \text{ 米}^{-1}$ ，试计算该谱项之精细结构裂距。

解：由 $T(3D) = \frac{R}{n^{*2}} = \frac{RZ^{*2}}{n^2}$ 以及 (教材 133 页 (18) 式)

$$\Delta\bar{\nu} = \frac{R\alpha^2 Z^{*4}}{n^3 l(l+1)} = \left(\frac{RZ^{*2}}{n^2} \right)^2 \frac{n\alpha^2}{l(l+1)R} = T_{3D}^2 \frac{n\alpha^2}{l(l+1)R}$$

可以计算出 3D 项以波数差表示的精细结构裂距为 3.657 米^{-1}

4.8 原子在热平衡条件下处在各种不同能量激发态的原子的数目是按玻尔兹曼

分布的，即能量为 E 的激发态原子数目 $N = N_0 \frac{g}{g_0} e^{-(E-E_0)/KT}$ 。其中 N_0 是能

量为 E_0 的状态的原子数，g 和 g_0 是相应能量状态的统计权重，K 是玻尔兹曼常数。

从高温铯原子气体光谱中测出其共振光谱双线

$\lambda_1 = 8943.5 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 8521.1 \text{ \AA}$ 的强度比 $I_1 : I_2 = 2:3$ 。试估算此气体的温度。已知相

应能级的统计权重 $g_1 = 2, g_2 = 4$ 。

解：相应于 λ_1, λ_2 的能量分别为： $E_1 = hc/\lambda_1; E_2 = hc/\lambda_2$

所测得的光谱线的强度正比于该谱线所对应的激发态能级上的粒子数 N，即

$$I \propto N \quad \therefore \frac{I_1}{I_2} = \frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1}{g_2} e^{\frac{E_1-E_2}{KT}} = \frac{2}{3}$$

$$\Rightarrow e^{-\frac{E_1-E_2}{KT}} = \frac{2g_2}{3g_1}$$

$$\Rightarrow T = \frac{E_2-E_1}{K \ln \frac{2g_2}{3g_1}} = 2775K$$