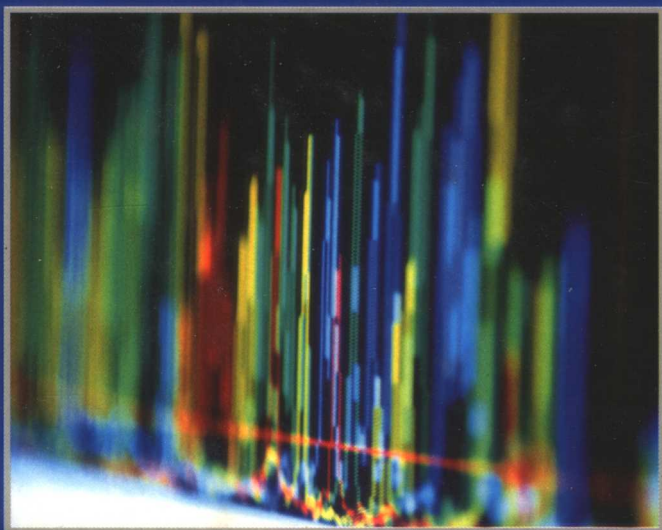


# 原子结构与光谱

Atomic Structure and Spectra

苟秉聪 吴晓丽 王菲 编著



国防工业出版社

National Defense Industry Press

# 原子结构与光谱

Atomic Structure and Spectra

苟秉聪 吴晓丽 王菲 编著

国防工业出版社

• 北京 •

**图书在版编目(CIP)数据**

原子结构与光谱 / 苟秉聪, 吴晓丽, 王菲编著. —北京: 国防工业出版社, 2007. 1

ISBN 7-118-04533-0

I. 原... II. ①苟... ②吴... ③王... III. ①原子结构②光谱 IV. ①O562.1②O433

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 046659 号

※

**国防工业出版社** 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100044)

京南印刷厂印刷

新华书店经售

\*

开本 850×1168 1/32 印张 7% 字数 190 千字

2007 年 1 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—3000 册 定价 28.00 元

---

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

国防书店: (010)68428422

发行邮购: (010)68414474

发行传真: (010)68411535

发行业务: (010)68472764

## 致 读 者

**本书由国防科技图书出版基金资助出版。**

国防科技图书出版工作是国防科技事业的一个重要方面。优秀的国防科技图书既是国防科技成果的一部分,又是国防科技水平的重要标志。为了促进国防科技和武器装备建设事业的发展,加强社会主义物质文明和精神文明建设,培养优秀科技人才,确保国防科技优秀图书的出版,原国防科工委于1988年初决定每年拨出专款,设立国防科技图书出版基金,成立评审委员会,扶持、审定出版国防科技优秀图书。

**国防科技图书出版基金资助的对象是:**

1. 在国防科学技术领域中,学术水平高,内容有创见,在学科上居领先地位的基础科学理论图书;在工程技术理论方面有突破的应用科学专著。

2. 学术思想新颖,内容具体、实用,对国防科技和武器装备发展具有较大推动作用的专著;密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的高新技术内容的专著。

3. 有重要发展前景和有重大开拓使用价值,密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的新工艺、新材料内容的专著。

4. 填补目前我国科技领域空白并具有军事应用前景的薄弱学科和边缘学科的科技图书。

国防科技图书出版基金评审委员会在总装备部的领导下开展工作,负责掌握出版基金的使用方向,评审受理的图书选题,决定资助的图书选题和资助金额,以及决定中断或取消资助等。经评审给予资助的图书,由总装备部国防工业出版社列选出版。

国防科技事业已经取得了举世瞩目的成就。国防科技图书承担着记载和弘扬这些成就，积累和传播科技知识的使命。在改革开放的新形势下，原国防科工委率先设立出版基金，扶持出版科技图书，这是一项具有深远意义的创举。此举势必促使国防科技图书的出版随着国防科技事业的发展更加兴旺。

设立出版基金是一件新生事物，是对出版工作的一项改革。因而，评审工作需要不断地摸索、认真地总结和及时地改进，这样，才能使有限的基金发挥出巨大的效能。评审工作更需要国防科技和武器装备建设战线广大科技工作者、专家、教授，以及社会各界朋友的热情支持。

让我们携起手来，为祖国昌盛、科技腾飞、出版繁荣而共同奋斗！

**国防科技图书出版基金**

**评审委员会**

# 国防科技图书出版基金 第五届评审委员会组成人员

主 任 委 员 刘成海

副 主 任 委 员 王 峰 张涵信 程洪彬

秘 书 长 程洪彬

副 秘 书 长 彭华良 蔡 镭

委 员(按姓氏笔画排序)

于景元 王小谟 甘茂治 刘世参

杨星豪 李德毅 吴有生 何新贵

佟玉民 宋家树 张立同 张鸿元

陈冀胜 周一宇 赵凤起 侯正明

常显奇 崔尔杰 韩祖南 傅惠民

舒长胜

## 前 言

原子与分子物理学是现代物理学的一个重要学科领域,其研究对象是物质的一个基本层次,是许多学科的基础。原子结构与光谱的研究始终是原子与分子物理学的核心内容,在原子结构研究中发展起来的原理、理论方法、实验技术以及积累的大量数据大大促进了物理学其他分支的发展。在科学技术高速发展的今天,新材料的设计和高新技术的研发已深入到原子与分子层次,在 X 射线激光、新型光学材料、核聚变以及航空航天等众多研究领域中均需要原子结构与光谱提供理论和数据支持。

本书是根据作者在北京理工大学为原子与分子物理专业研究生讲授“原子结构与光谱”的讲稿,经不断修改和补充而成的。作者力求物理思想清晰、理论层次分明,并反映本学科发展的现状和前沿。为强调重要的基本原理,本书尽量避免繁复的数学推证,使读者不仅能获得这一学科比较系统的基础知识,同时还能对原子结构与光谱领域的前沿课题有所了解。

本书以原子结构理论为主线,在阐述角动量理论的基础上,主要介绍了 Hartree-Fock 理论、Wigner-Eckart 定理,讨论了组态能级结构、辐射跃迁、自电离以及超精细结构和同位素位移等问题,并结合原子结构与光谱领域的最新进展,对原子高激发态、强场中原子物理等问题进行了介绍。

本书可供原子与分子物理、光学、天体物理和等离子体物理等研究领域的科研人员参考,也可以作为相关专业研究生的教材或

参考书。作者衷心感谢国防工业出版社的支持。书中存在的缺点或错误之处,恳请读者批评指正。

作者

2006 年 3 月



# 目 录

|                                          |    |
|------------------------------------------|----|
| 第 1 章 原子结构基础 .....                       | 1  |
| 1.1 角动量理论 .....                          | 2  |
| 1.1.1 角动量算符 .....                        | 2  |
| 1.1.2 轨道角动量 .....                        | 4  |
| 1.1.3 电子自旋 .....                         | 6  |
| 1.1.4 两个角动量的耦合, $3-j$ 符号 .....           | 8  |
| 1.1.5 多个角动量的耦合, $6-j$ 符号, $9-j$ 符号 ..... | 10 |
| 1.1.6 转动算符矩阵表示, $D$ 函数 .....             | 14 |
| 1.1.7 宇称 .....                           | 17 |
| 1.2 不可约张量, Wigner - Eckart 定理 .....      | 18 |
| 1.2.1 不可约张量算符 .....                      | 19 |
| 1.2.2 Wigner - Eckart 定理 .....           | 19 |
| 1.3 单电子原子 .....                          | 21 |
| 1.3.1 类氢原子的 Schrödinger 方程 .....         | 21 |
| 1.3.2 中心场问题 .....                        | 22 |
| 1.3.3 径向方程的求解 .....                      | 23 |
| 1.3.4 电子概率密度 .....                       | 29 |
| 1.3.5 能级和波长 .....                        | 29 |
| 第 2 章 多电子原子 .....                        | 33 |
| 2.1 Schrödinger 方程 .....                 | 33 |
| 2.2 矩阵方法 .....                           | 34 |
| 2.3 中心场模型 .....                          | 36 |
| 2.4 反对称化与行列式函数 .....                     | 38 |
| 2.5 电子组态 .....                           | 40 |
| 2.6 Hartree - Fock 方法 .....              | 42 |

|              |                        |    |
|--------------|------------------------|----|
| 2.7          | $LS$ 耦合                | 45 |
| 2.8          | 等效电子及其允许的 $LS$ 谱项      | 46 |
| 2.9          | $LS$ 耦合下的能级结构及 Hund 定则 | 48 |
| 2.10         | 精细结构                   | 49 |
| 2.11         | $jj$ 耦合                | 52 |
| 2.12         | 其它耦合图像                 | 54 |
| 2.12.1       | $J'l$ 耦合               | 54 |
| 2.12.2       | 耦合的一般情况                | 55 |
| 2.12.3       | 其它耦合类型                 | 56 |
| 2.13         | 亲态比系数                  | 58 |
| 2.14         | 相对论修正                  | 59 |
| 2.14.1       | 单电子原子的相对论修正            | 59 |
| 2.14.2       | 多电子原子的相对论修正            | 62 |
| <b>第 3 章</b> | <b>多电子原子的能级结构</b>      | 63 |
| 3.1          | 统计权重                   | 63 |
| 3.2          | 组态平均能量                 | 65 |
| 3.3          | 单电子结合能和原子结合能           | 66 |
| 3.3.1        | 对角矩阵元的一般分析             | 66 |
| 3.3.2        | 动能                     | 70 |
| 3.3.3        | 电子在原子核场中的势能            | 71 |
| 3.3.4        | 电子—电子库仑相互作用能           | 71 |
| 3.4          | 电离能和单电子结合能             | 74 |
| 3.5          | 组态的能级结构                | 75 |
| 3.5.1        | 闭合次壳层的效应               | 76 |
| 3.5.2        | 用 Racah 方法求能级结构        | 76 |
| <b>第 4 章</b> | <b>超精细结构和同位素位移</b>     | 83 |
| 4.1          | 核自旋与电磁多极矩              | 83 |
| 4.2          | 超精细结构                  | 85 |
| 4.3          | 超精细结构能级分裂              | 91 |
| 4.4          | 同位素位移                  | 92 |
| 4.5          | 原子超精细效应的应用             | 96 |

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| <b>第 5 章 辐射跃迁</b> .....    | 98  |
| 5.1 电磁辐射 .....             | 98  |
| 5.1.1 辐射场的量子化 .....        | 98  |
| 5.1.2 跃迁概率 .....           | 101 |
| 5.1.3 自发辐射 .....           | 102 |
| 5.1.4 受激辐射和吸收 .....        | 103 |
| 5.2 电偶极辐射 .....            | 104 |
| 5.2.1 选择定则、偏振和方向分布 .....   | 105 |
| 5.2.2 振子强度 .....           | 107 |
| 5.2.3 线强度 .....            | 110 |
| 5.2.4 跃迁概率的计算 .....        | 113 |
| 5.3 多极辐射 .....             | 115 |
| 5.3.1 电多极矩和磁多极矩的场 .....    | 115 |
| 5.3.2 多极辐射的强度 .....        | 117 |
| 5.3.3 选择定则 .....           | 118 |
| 5.3.4 电多极辐射 .....          | 119 |
| 5.3.5 磁偶极辐射 .....          | 120 |
| 5.4 光复合和光电离 .....          | 121 |
| 5.4.1 有效截面的一般表达式 .....     | 122 |
| 5.4.2 类氢离子的光电离和光复合 .....   | 126 |
| 5.5 自由—自由跃迁 .....          | 128 |
| <b>第 6 章 自电离</b> .....     | 132 |
| 6.1 连续态 .....              | 132 |
| 6.2 连续态与离散态的相互作用 .....     | 135 |
| 6.2.1 Fano 公式 .....        | 136 |
| 6.2.2 Auger 展宽与吸收线形 .....  | 139 |
| 6.3 Auger 光谱 .....         | 142 |
| <b>第 7 章 高激发态</b> .....    | 144 |
| 7.1 Rydberg 态与量子亏损理论 ..... | 144 |
| 7.1.1 Rydberg 态 .....      | 145 |
| 7.1.2 单通道量子亏损理论 .....      | 145 |
| 7.1.3 多通道量子亏损理论 .....      | 148 |

|              |                        |            |
|--------------|------------------------|------------|
| 7.1.4        | 相对论多通道量子亏损理论           | 157        |
| 7.2          | 双激发态与超球坐标方法            | 161        |
| 7.2.1        | 双激发态                   | 161        |
| 7.2.2        | 超球坐标方法                 | 162        |
| 7.3          | 三激发态与鞍点变分方法            | 168        |
| 7.3.1        | 三激发态                   | 168        |
| 7.3.2        | 鞍点变分方法                 | 170        |
| 7.3.3        | 鞍点复数转动方法               | 175        |
| <b>第8章</b>   | <b>强激光场中的原子</b>        | <b>178</b> |
| 8.1          | 强激光场                   | 178        |
| 8.2          | 强激光场中原子的新效应            | 179        |
| 8.2.1        | 阈上电离(ATI)              | 179        |
| 8.2.2        | 多光子多重电离                | 181        |
| 8.2.3        | 高次谐波                   | 182        |
| 8.3          | 强场原子物理理论               | 183        |
| 8.3.1        | Kramers-Henneberger 框架 | 183        |
| 8.3.2        | Floquet 理论             | 184        |
| <b>附录 A1</b> | <b>物理常数</b>            | <b>187</b> |
| <b>附录 A2</b> | <b>变分法求解氦原子基态</b>      | <b>189</b> |
| <b>附录 A3</b> | <b>特殊数学函数</b>          | <b>193</b> |
| <b>附录 A4</b> | <b>Wigner 3-j 符号</b>   | <b>200</b> |
| <b>附录 A5</b> | <b>Wigner 6-j 符号</b>   | <b>208</b> |
| <b>附录 A6</b> | <b>亲态比系数</b>           | <b>219</b> |
| <b>参考文献</b>  |                        | <b>224</b> |

# Contents

|                  |                                                                     |    |
|------------------|---------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Chapter 1</b> | <b>Elementary Information of Atomic Structure</b>                   | 1  |
| 1.1              | The Theory of Angular-Momentum                                      | 2  |
| 1.1.1            | Angular-Momentum Operators                                          | 2  |
| 1.1.2            | Orbital Angular Momentum                                            | 4  |
| 1.1.3            | Electron Spin                                                       | 6  |
| 1.1.4            | Addition of Two Angular Momenta, 3-j Symbols                        | 8  |
| 1.1.5            | Addition of Three or More Angular Momenta, 6-j Symbols, 9-j Symbols | 10 |
| 1.1.6            | Matrix Elements of Rotation, $D$ Function                           | 14 |
| 1.1.7            | Parity                                                              | 17 |
| 1.2              | Irreducible Tensor, the Wigner-Eckart Theorem                       | 18 |
| 1.2.1            | Irreducible Tensor Operators                                        | 19 |
| 1.2.2            | The Wigner-Eckart Theorem                                           | 19 |
| 1.3              | One-Electron Atoms                                                  | 21 |
| 1.3.1            | The Schrödinger Equation: Hydrogenlike Atoms                        | 21 |
| 1.3.2            | Central-Field Problems                                              | 22 |
| 1.3.3            | Solution of the Radial Equation                                     | 23 |
| 1.3.4            | Electron Probability Density                                        | 29 |
| 1.3.5            | Energy Levels and Wavelengths                                       | 29 |
| <b>Chapter 2</b> | <b>Multi-Electron Atoms</b>                                         | 33 |
| 2.1              | The Schrödinger Equation                                            | 33 |
| 2.2              | The Matrix Method                                                   | 34 |
| 2.3              | The Central-Field Model                                             | 36 |

|                  |                                                                                   |           |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2. 4             | Antisymmetrization and Determinantal Functions .....                              | 38        |
| 2. 5             | Electron Configurations .....                                                     | 40        |
| 2. 6             | The Hartree-Fock Method .....                                                     | 42        |
| 2. 7             | <i>LS</i> Coupling .....                                                          | 45        |
| 2. 8             | Equivalent Electrons, Permitted <i>LS</i> Terms for<br>Equivalent Electrons ..... | 46        |
| 2. 9             | Level Structure under <i>LS</i> Coupling Conditions<br>and Hund's Rule .....      | 48        |
| 2. 10            | Fine Structure .....                                                              | 49        |
| 2. 11            | <i>jj</i> Coupling .....                                                          | 52        |
| 2. 12            | Other Coupling Schemes .....                                                      | 54        |
| 2. 12. 1         | <i>J'l</i> Coupling .....                                                         | 54        |
| 2. 12. 2         | General Cases .....                                                               | 55        |
| 2. 12. 3         | Other Types of Coupling .....                                                     | 56        |
| 2. 13            | Coefficients of Fractional Parentage .....                                        | 58        |
| 2. 14            | Relativistic Corrections .....                                                    | 59        |
| 2. 14. 1         | Relativistic Corrections; One-Electron Atoms .....                                | 59        |
| 2. 14. 2         | Relativistic Corrections; Multi-Electron Atoms .....                              | 62        |
| <b>Chapter 3</b> | <b>Level Structure of Multi-Electron Atoms .....</b>                              | <b>63</b> |
| 3. 1             | Statistical Weights .....                                                         | 63        |
| 3. 2             | Configuration-Average Energies .....                                              | 65        |
| 3. 3             | One-Electron and Total-Atom Binding<br>Energies .....                             | 66        |
| 3. 3. 1          | General Analysis of Diagonal Matrix Elements .....                                | 66        |
| 3. 3. 2          | Kinetic Energy .....                                                              | 70        |
| 3. 3. 3          | Electron-Nuclear Energy .....                                                     | 71        |
| 3. 3. 4          | Electron-Electron Coulomb Energy .....                                            | 71        |
| 3. 4             | Ionization Energy and One-Electron Binding<br>Energies .....                      | 74        |
| 3. 5             | Energy Level Structure .....                                                      | 75        |

|                  |                                                                 |           |
|------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------|
| 3. 5. 1          | Effects of Closed Subshells .....                               | 76        |
| 3. 5. 2          | Solving Energy Level Structure by Racah Algebra ...             | 76        |
| <b>Chapter 4</b> | <b>Hyperfine Structure and Isotope Shifts .....</b>             | <b>83</b> |
| 4. 1             | Nuclear Spin and Electromagnetic Multipole<br>Moments .....     | 83        |
| 4. 2             | Hyperfine Structure .....                                       | 85        |
| 4. 3             | Hyperfine Splitting .....                                       | 91        |
| 4. 4             | Isotope Shifts .....                                            | 92        |
| 4. 5             | Applications of Atomic Hyperfine Effects .....                  | 96        |
| <b>Chapter 5</b> | <b>Radiative Transitions .....</b>                              | <b>98</b> |
| 5. 1             | Electromagnetic Radiation .....                                 | 98        |
| 5. 1. 1          | Quantization of the Radiation Field .....                       | 98        |
| 5. 1. 2          | Radiative Transition Probabilities .....                        | 101       |
| 5. 1. 3          | Spontaneous Emission .....                                      | 102       |
| 5. 1. 4          | Stimulated Emission and Absorption .....                        | 103       |
| 5. 2             | Electric Dipole Radiation .....                                 | 104       |
| 5. 2. 1          | Selection Rules, Polarization and Angular<br>Distribution ..... | 105       |
| 5. 2. 2          | Oscillator Strengths .....                                      | 107       |
| 5. 2. 3          | Line Strengths .....                                            | 110       |
| 5. 2. 4          | Calculation of Radiative Transition Probabilities ...           | 113       |
| 5. 3             | Multipole Radiation .....                                       | 115       |
| 5. 3. 1          | Fields of Electric and Magnetic Multipole Moments ...           | 115       |
| 5. 3. 2          | Intensity of Multipole Radiation .....                          | 117       |
| 5. 3. 3          | Selection Rules .....                                           | 118       |
| 5. 3. 4          | Electric Multipole Radiation .....                              | 119       |
| 5. 3. 5          | Magnetic Dipole Radiation .....                                 | 120       |
| 5. 4             | Photorecombination and Photoionization .....                    | 121       |
| 5. 4. 1          | General Expressions for Effective Cross Sections ...            | 122       |
| 5. 4. 2          | Photorecombination and Photoionization:                         |           |

|                                                                         |            |
|-------------------------------------------------------------------------|------------|
| Hydrogenlike Atoms .....                                                | 126        |
| 5.5 Free—Free Transitions .....                                         | 128        |
| <b>Chapter 6 Autoionization .....</b>                                   | <b>132</b> |
| 6.1 Continuous Spectrum States .....                                    | 132        |
| 6.2 Interaction of a Discrete State with a Single<br>Continuum .....    | 135        |
| 6.2.1 Fano Formula .....                                                | 136        |
| 6.2.2 Auger Broadening and Absorption Line Shapes .....                 | 139        |
| 6.3 Auger Spectra .....                                                 | 142        |
| <b>Chapter 7 Highly Excited States .....</b>                            | <b>144</b> |
| 7.1 Rydberg States and Quantum Defect Theory .....                      | 144        |
| 7.1.1 Rydberg States .....                                              | 145        |
| 7.1.2 Single Channel Quantum Defect Theory .....                        | 145        |
| 7.1.3 Multi-Channel Quantum Defect Theory .....                         | 148        |
| 7.1.4 Relativistic Multi-Channel Quantum Defect Theory ...              | 157        |
| 7.2 Doubly Excited States and Hyperspherical<br>Coordinate Method ..... | 161        |
| 7.2.1 Doubly Excited States .....                                       | 161        |
| 7.2.2 Hyperspherical Coordinate Method .....                            | 162        |
| 7.3 Triply Excited States and Saddle-Point<br>Variational Method .....  | 168        |
| 7.3.1 Triply Excited States .....                                       | 168        |
| 7.3.2 Saddle-Point Variational Method .....                             | 170        |
| 7.3.3 Saddle-Point Complex-Rotation Method .....                        | 175        |
| <b>Chapter 8 Atoms in Strong Laser Fields .....</b>                     | <b>178</b> |
| 8.1 Strong Laser Fields .....                                           | 178        |
| 8.2 Novel Effects in the Strong Field Problem .....                     | 179        |
| 8.2.1 Above-Threshold Ionization(ATI) .....                             | 179        |
| 8.2.2 Multiphoton Multiple Ionization .....                             | 181        |
| 8.2.3 High Harmonic Generation .....                                    | 182        |



|                      |                                                                    |            |
|----------------------|--------------------------------------------------------------------|------------|
| 8.3                  | Theory of Strong Field Physics .....                               | 183        |
| 8.3.1                | The Kramers-Henneberger Frame .....                                | 183        |
| 8.3.2                | Floquet Theory .....                                               | 184        |
| <b>Appendices A1</b> | <b>Physics Constants .....</b>                                     | <b>187</b> |
| <b>Appendices A2</b> | <b>Solving Helium Ground State by<br/>Variational Method .....</b> | <b>189</b> |
| <b>Appendices A3</b> | <b>Special Mathematical Functions .....</b>                        | <b>193</b> |
| <b>Appendices A4</b> | <b>Wigner 3-j Symbols .....</b>                                    | <b>200</b> |
| <b>Appendices A5</b> | <b>Wigner 6-j Symbols .....</b>                                    | <b>208</b> |
| <b>Appendices A6</b> | <b>Coefficients of Fractional Parentage .....</b>                  | <b>219</b> |
| <b>References</b>    | <b>.....</b>                                                       | <b>224</b> |