

原子光谱学

导论

林美荣 张包铮
编著

科学出版社

原子光谱学导论

林美荣 张包铮 编著

科学出版社

1990

内 容 简 介

本书全面系统地介绍原子光谱的基本理论。全书共分十一章。前九章介绍原子光谱的基本原理、原子光谱与原子结构的内在联系以及原子在外场作用下的光谱特性。第十章简要讨论分子光谱。第十一章介绍激光光谱的基础知识，包括常用的激光器及激光光谱技术。本书侧重于物理概念的阐述，避免冗长繁琐的数学推导，并给出许多图表和光谱图以增加读者的感性认识。书中还列举了许多实例帮助读者理解内容、掌握方法。此外，本书结合讲述的内容，对光谱学领域的新发展作了初步介绍。书末附录中收集了常用的数据，可供分析计算时查用。

本书可作为大专院校物理和光学有关专业的教材，也可供从事与光谱学研究有关的科技人员参考。

原子光谱学导论

林美荣 张包铮 编著

责任编辑 陈菊华

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码：100707

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1990年10月第1版 开本：850×1168 1/32

1990年10月第一次印刷 印张：10 1/2 插页：1

印数：0001—1500 字数：274 000

ISBN 7-03-001832-X/O·352

定价：10.80元

前 言

物质发射的光谱与物质内部的微观结构紧密相关，如同在本书 §1.1 中指出的，玻尔 (Bohr) 创建的氢原子模型首先揭示了这一联系。到了 20 世纪初期，原子光谱的实验结果已成为探索原子内部结构的重要资料，它对原子结构理论的发展起了重要的作用，同时也为量子力学的创建和发展奠定了坚实的实验基础。量子力学的创建使光谱理论发生一个由旧量子论到量子力学理论的飞跃。60 年代激光器的出现，更确切地说，可调谐激光器的应用，使光谱学发生了根本的变革（我们试图在本书第十一章中阐明这一点）。如果说 1882 年罗兰 (Rowland) 研制光栅的成功为光谱分析开创了一个新纪元的话，那么激光器的问世则可认为是光谱学发展史上的又一个里程碑。目前光谱学已渗透到光物理、光化学、光生物等现代科学技术各领域。

原子光谱学是光谱学的基础和重要分支。目前虽然已有许多关于原子光谱的优秀著作(见参考文献)，但是有的书是纯理论性的；有的则是早期出版的，内容有些陈旧；还有一些专著侧重于当前光谱学领域的最新进展，内容偏深且缺乏系统性。我们在光谱学课程的教学过程中，深感需要一本较全面系统地阐述原子光谱学基本原理的教材，以使物理及光学有关专业的高年级学生和研究生，以及具备高等数学、普通物理、经典电动力学和初等量子力学基础的读者读完这本书以后，能够阅读赫兹堡(Herzberg)、康登(Condon)和肖特利(Shortley)、斯莱特(Slater)的专著，同时也为进一步学习分子光谱、激光光谱理论，以及阅读有关现代光谱研究的文献打下必要的理论基础。这就是编写本书的出发点。

本书是以作者多年来为光学专业高年级学生讲授原子光谱学课程的讲义为基础，并作了适当的补充修改后编写而成的。本书内

容侧重于阐明原子光谱的基本原理和物理概念。在论述上，多是以实验结果作为理论考虑的出发点，同时介绍矢量模型和量子力学方法，并将轨道和几率密度两个模型作对比。书中略去冗长繁琐的数学推导，直接给出计算结果，着重指出理论推导的物理意义。我们还力图使读者学会如何将实验现象提炼为理论问题，采用正确的近似方法求解。为了说明如何通过光谱学方法提供原子结构的重要信息，在书中引用了许多图表和光谱图作为例子。同时，适当给出一些实验和理论结果，以使读者对真实的物理世界有数量级的概念，这也是检验近似法的合理性所不可缺少的。所列数据和图表除需要特殊说明的以脚注形式给出以外，一般不再给出出处。为了使缺少量子力学基础的读者也能利用这本书，我们对有关重要概念作了简要的叙述，在讲课内容的安排上，可以略去量子力学处理的章节仍不影响对整体的理解。

本书仅限于讨论光学光谱。光学光谱指由真空紫外至远红外波段的原子光谱和分子光谱，在分子光谱中有时还将涉及微波波段。电磁波的波长标尺如下页附图所示，图中粗略地给出各波段的范围。X射线谱与原子内层电子的跃迁相关，分布在比真空紫外更短的波段，书中略去这部分内容。

本书重点介绍原子光谱，全书共分十一章。第一章至第五章介绍原子光谱的基本原理以及原子光谱与原子结构之间的内在联系。第六、七两章是描述原子在外场下的光谱特性。第八、九两章介绍原子体系在光作用下产生的光辐射基本过程，以及描述辐射特性的重要参量。第十章扼要介绍分子光谱的基本原理。这是为了读者在进一步学习分子光谱内容之前有一个初步的了解，同时也为理解下一章中所列举的一些实例作必要的准备。第十一章侧重于介绍激光光谱的基础知识，并以几种典型的光谱技术作为实例。有些重要的光谱技术，由于所涉及的理论已超出本书范围，在此不予介绍。

最后介绍一下描述物理量的单位。一种是高斯(Gauss)单位制，它的长度、质量、时间的单位分别是 cm, g, s, 简写为 CGS。

同时采用静电 CGS 制的电学单位和电磁 CGS 制的磁学单位。另一种是国际单位制,简称为 SI。在这种单位制中,长度、质量、时间的基本单位是 m, kg, s, 电荷单位是 C。虽然目前理科教材推行国际单位制(SI),然而在物理学领域中,许多出版物和重要著作,甚至最新的著作仍采用高斯单位制(CGS)。为阅读其它资料方便起见,本书采用高斯单位制。凡公式中含有电学量、磁学量时,在使用两种单位制表达的公式中将相差一个因子。为了将 CGS 制转变为 SI 制,只需将公式中的电子电荷 e 用 $e/(4\pi\epsilon_0)^{1/2}$ 代之即可。例如,一个电子 e , 受原子核 Ze 的库仑(Coulomb)引力,用 CGS 单位制表示为

$$f = \frac{Ze^2}{r^2}$$

用 SI 单位制表示为

$$f = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2}$$

在附录 VII 中给出了 SI 制和 CGS 制表示的物理常数和数值,供读者查用。

范围	原子核		内层电子		原子和分子系统		电子线路	
	宇宙射线	γ 射线	X 射线	真空紫外 近紫外 可见光	紫外光 近紫外 可见光	红外光 近红外 中红外 远红外	微波	射电
波长 λ (cm)	1.00×10^{-10}	1.00×10^{-8}	1.00×10^6	$(3.80, 7.80) \times 10^{-5}$	3.00×10^{-2}	100		
频率 ν (Hz)	3.00×10^{20}	3.00×10^{16}	3.00×10^{16}	$(7.89, 3.84) \times 10^{14}$	1.00×10^{12}	3.00×10^3		
波数 $\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	1.00×10^{10}	1.00×10^8	1.00×10^6	$(2.63, 1.28) \times 10^4$	33.3	0.01		

电磁波的波长标尺

此外在原子结构的研究中,为简化薛定谔(Schrödinger)方程的表达,有时采用原子单位,简称为 a.u.。在这种单位制中的三个基本单位是:定义电量以电子所带的电荷 e 为 1 a.u.,质量以电子的静止质量 m 为 1 a.u.,长度以玻尔第一轨道半径 $a_1 = \hbar/(\mu c^2)$ 为 1 a.u.。能量单位是将氢原子电离能的二倍定义为 1 Hartree。因为 a.u. 中,长度单位、能量单位都与原子折合质量 μ 有关,因而不同原子的 a.u. 的大小略有差别。还有一种单位将氢原子的电离能定义为 1 Rydberg, 其它量的定义与 a.u. 相同,这时有

$$1 \text{ Hartree} = 2 \text{ Rydberg}$$

光谱学中的波长单位,在可见波段常以 \AA 表示, $1 \text{\AA} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m}$, 或用 nm 表示, $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ 。而在红外波段常以 μm 表示, $1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$ 。频率以 Hz, kHz (10^3 Hz), MHz (10^6 Hz), GHz (10^9 Hz) 表示(或用波数 cm^{-1} 表示)。时间则用 s, ms (10^{-3} s), μs (10^{-6} s), ns (10^{-9} s), ps (10^{-12} s) 以及 fs (10^{-15} s) 表示。

本书的第一至五章、第八至十章是由林美荣撰写的;第六、七和十一章是由张包铮撰写的。

承张志三教授仔细审阅了全部书稿,并提出许多宝贵意见,使作者在修改时获益匪浅,对此作者表示最衷心的感谢。作者还想借此机会对沈寿春教授、母国光教授和陈文驹教授的指导和帮助表示由衷地感谢。我们还要向所有支持和帮助我们工作的朋友和同事深表谢意。书中的错误与不妥之处,恳请读者批评指正。

作者

1989年2月于南开园

目 录

前言	i
第一章 氢原子的光谱	1
§ 1.1 玻尔的氢原子理论	1
§ 1.2 氢原子的量子力学解及量子数	6
§ 1.3 能级图与光谱	18
§ 1.4 类氢离子光谱	21
§ 1.5 氢光谱的精细结构及兰姆位移	22
第二章 碱金属原子及其光谱	29
§ 2.1 碱金属光谱及里德伯公式	29
§ 2.2 碱金属的原子结构	32
§ 2.3 原子实的势和库仑退简并	34
§ 2.4 碱金属光谱的精细结构	39
§ 2.5 电偶极跃迁的选择定则	47
§ 2.6 碱金属能级图及线系的量子理论解释	55
§ 2.7 双重精细结构间隔规则	57
§ 2.8 双重精细结构强度定则	60
§ 2.9 类碱离子光谱及莫塞莱图	65
§ 2.10 原子的壳层结构及元素周期表	70
第三章 两个价电子的原子及其光谱	75
§ 3.1 两个价电子的矢量模型	75
§ 3.2 两种耦合中的相互作用能	83
§ 3.3 两个价电子原子的能级及光谱	91
第四章 多价电子原子光谱	98
§ 4.1 复杂原子的量子力学理论	98
§ 4.2 复杂原子的矢量模型及其光谱项规律	106

§ 4.3	<i>LS</i> 耦合情况的谱项能量	114
§ 4.4	惰性气体的原子光谱	126
§ 4.5	稀土元素的原子光谱	132
§ 4.6	多重谱线的强度	139
§ 4.7	双电子激发、内电子激发和自电离	144
第五章	光谱线的超精细结构及同位素位移	152
§ 5.1	核自旋及其磁矩	152
§ 5.2	核自旋引起的能级分裂	153
§ 5.3	光谱的超精细结构分析	159
§ 5.4	同位素位移	161
第六章	谱线在磁场中的分裂——塞曼效应	167
§ 6.1	实验现象	167
§ 6.2	原子磁矩	169
§ 6.3	磁相互作用能	173
§ 6.4	弱磁场中的塞曼图	177
§ 6.5	弱磁场中塞曼效应的强度定则	180
§ 6.6	g 因子和定则	181
§ 6.7	强磁场中的塞曼效应——帕邢-巴克效应	183
第七章	谱线在电场中的分裂——斯塔克效应	189
§ 7.1	实验现象	189
§ 7.2	氢原子的斯塔克效应	190
§ 7.3	其它原子的斯塔克效应	195
§ 7.4	强电场中的斯塔克效应	200
第八章	原子的辐射	202
§ 8.1	原子辐射的基本过程	202
§ 8.2	A_{ki} 的量子力学表达式	205
§ 8.3	受激原子的辐射寿命	207
§ 8.4	振子强度	209
第九章	谱线的宽度及线型	215
§ 9.1	自然宽度	215

§ 9.2	多普勒展宽	218
§ 9.3	碰撞展宽	220
§ 9.4	谱线的综合线型	221
第十章	分子光谱概述	223
§ 10.1	量子理论基础	223
§ 10.2	双原子分子的转动及其转动光谱	225
§ 10.3	双原子分子的振动及其振动光谱	230
§ 10.4	双原子分子的电子态及其电子光谱	238
§ 10.5	分子的喇曼散射光谱	247
第十一章	激光光谱简介	255
§ 11.1	引言	255
§ 11.2	光谱学对激光器的要求	257
§ 11.3	光谱学中常用的激光器	266
§ 11.4	激光吸收光谱技术	274
§ 11.5	激光荧光光谱技术	284
§ 11.6	分级激发和双共振技术	290
§ 11.7	多光子光谱技术	294
§ 11.8	无多普勒多光子光谱技术	297
§ 11.9	量子拍频光谱技术	302
附录 I	狄喇克理论对氢原子的处理	305
附录 II	原子的电子组态、基态光谱项及电离能	307
附录 III	克莱布施-戈登系数	310
附录 IV	$c^k(lm_l, l'm'_l)$ 和 $a^k(lm_l, l'm'_l)$	313
附录 V	光谱线的相对强度	316
附录 VI	核自旋的观测值	322
附录 VII	基本常数表	323
	参考文献	325

第一章 氢原子的光谱

§1.1 玻尔的氢原子理论

1.1.1 氢光谱的巴耳末公式

物质是由原子和分子组成的，而原子中结构最简单的是氢原子。人们对它研究得最充分，认识最深刻。对氢原子研究所获得的知识将为研究复杂原子结构以及分子结构提供重要线索和依据。有人曾评价说：“对氢的巴耳末(Balmer)光谱的研究，成为人类文化宝库的重要内容”，这充分表明氢光谱的重要性。

自 19 世纪中叶以来，人们对实验光谱学就已经有所研究，同时也认识到原子光谱包含有确定频率的细锐谱线。氢光谱是最简单的光谱，图 1.1 示出氢原子在可见和近紫外区的发射光谱照片。图中 H_{∞} 表示线系极限的理论位置。1885 年瑞士的光谱学家巴耳末将氢光谱的频率(或波数) 用一个非常准确的经验公式来表示，称为氢原子的巴耳末公式：

$$\bar{\nu} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.1.1)$$

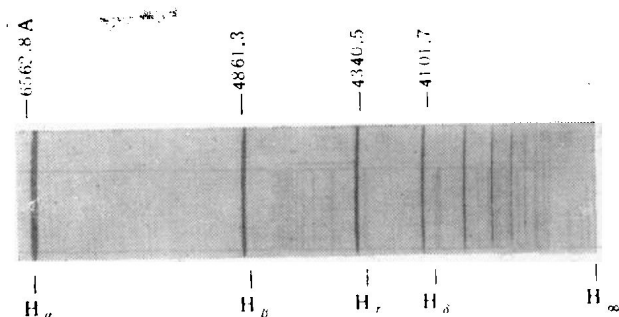


图 1.1 氢原子光谱

式中 $\bar{\nu}$ 是氢光谱的谱线波数； R 是一常数，称为里德伯 (Rydberg)

常数，它的数值约为 $109\,677\,581\text{ cm}^{-1}$ ； n 为 3, 4, 5, … 等整数。当 n 为 3 时得到 H_α 线， n 为 4 时得到 H_β 线， n 为 5 时得到 H_γ 线，等等。人们把满足式 (1.1.1) 的那些谱线称作巴耳末线系。在式 (1.1.1) 中，谱线的频率都是以两项之差的形式出现的。很自然地会设想这两项全部可由 $\frac{R}{n^2}$ 来表示，为叙述方便，把公式第一项的 n 记为 n_2 ， n 和 n_2 可取任意整数值 ($n > n_2$)，巴耳末公式则是 n_2 为 2 的特例。不难推想，当 $n_2 = 1$ 时所对应的谱线亦是可能存在的。的确如此，到了 1906 年，赖曼 (Lyman) 在远紫外区找到了这些谱线，人们称它为赖曼线系，其频率为

$$\bar{\nu} = R \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 2, 3, \dots \quad (1.1.2)$$

1908 年，帕邢 (Paschen) 在红外区域找到 $n_2 = 3$ 的一个线系，其频率由下面公式表示：

$$\bar{\nu} = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 4, 5, \dots \quad (1.1.3)$$

随后相继发现了对应 $n_2 = 4$ ，位于红外区的布喇开 (Brackett) 线系； $n_2 = 5$ ，位于远红外区的普丰德 (Pfund) 线系，以及在 50 年代初期发现的 $n_2 = 6$ 的汉弗莱斯 (Humphreys) 线系。于是氢光谱各线系可用一个普遍的公式来表示：

$$\bar{\nu} = R \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad (1.1.4)$$

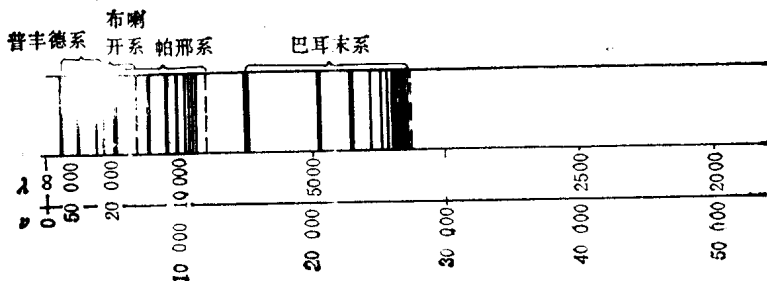


图 1.2 完整的

此式称广义巴耳末公式。当 n_2 分别取 1, 2, 3, ..., 而 n_1 取比 n_2 大 1 的整数开始时, 则可获得氢光谱所有线系的谱线波数值。

1908 年光谱学家里兹 (Ritz) 指出, 巴耳末公式是一个更普遍的原则的特例。这个原则现在称为里兹并合原则。他用实验方法证明了在任何原子光谱中, 谱线的频率都可由两项之差表示出来, 而这些项具有频率的量纲, 他把它们称为光谱项。对于氢原子, 光谱项表示为 $\frac{R}{n^2}$, 而对于其它原子, 光谱项更为复杂。里兹并合原则用数学关系表示可写为

$$\bar{\nu} = T(n_2) - T(n_1) \quad (1.1.5)$$

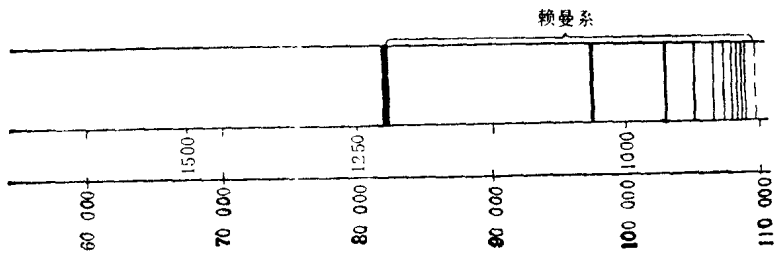
氢光谱中的巴耳末线系的两个谱项分别为

$$T(n_2) = \frac{R}{2^2} \quad \text{和} \quad T(n_1) = \frac{R}{n^2} \quad (1.1.6)$$

当 n_2 给出某一定值时, 式(1.1.5)将对应于氢光谱的某一线系。当 n_1 递增时, 两项的差值逐渐减小, 这表明谱线间隔越来越小, 最后 $\bar{\nu}$ 趋向一个极限值 $\bar{\nu}_\infty = \frac{R}{n_2^2}$, 称为线系极限。从理论上讲, 在靠近线系极限处有无穷多谱线。上述规律与实验观察到的氢光谱规律符合得很好。这表明从经验上得到的巴耳末公式能很好地描述氢光谱。图 1.2 是完整的氢光谱图。

1.1.2 玻尔的氢原子理论

玻尔在 1913 年提出了氢原子模型, 并成功地解释了氢的巴耳



氢原子光谱

末光谱.他首先认识到原子的光谱项与原子结构之间的基本关系.虽然在许多重要方面,玻尔理论现在已被新的波动力学或量子力学所扩充和改变,但仍有必要对它作扼要介绍,因为玻尔理论将有助于我们对近代物理学的了解.实际上,许多光谱现象可以用玻尔理论单独地来讨论.

玻尔在卢瑟福 (Rutherford) 的原子有核模型的基础上,放弃了将经典电动力学应用于原子中的观点,并且首次将普朗克 (Planck) 的量子概念应用于原子体系,提出氢原子模型的假设.玻尔假设有两个要点:

1. 量子化假设.原子只能存在于一些不连续的运动状态,即在符合经典力学的一切可能的圆周轨道中,只有角动量 P 等于 $\frac{h}{2\pi}$ (或 \hbar) 的整数倍的那些轨道才是稳定的,这些角动量表示为

$$P = n \frac{h}{2\pi} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.1.7)$$

式中 h 为普朗克常数,数值等于 $6.6252 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$. 这些稳定的轨道对应着原子一系列分立的能量状态.

2. 频率条件.在任何一稳定的能量状态中运动的电子虽然具有加速度,但并不产生能量辐射,只有当原子从一个稳定状态 E_1 跃迁到另一稳定状态 E_2 时,它才能发射(或吸收)单色辐射,其频率 ν_{12} 由下式给出:

$$h\nu_{12} = E_1 - E_2 \quad (1.1.8)$$

按照玻尔的假设,电子在库仑场的作用下绕原子核作圆周运动,其总能量为

$$\begin{aligned} E &= \text{动能} + \text{势能} \\ &= \frac{Ze^2}{2r} - \frac{Ze^2}{r} = -\frac{Ze^2}{2r} \end{aligned} \quad (1.1.9)$$

引入玻尔的第一个角动量量子化的假设,求得原子轨道半径

1) $1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$.

$$r_n = \frac{nh^2}{4\pi^2 m_e e^2 Z} \quad (1.1.10)$$

式中 m_e 为电子质量, e 为电子电荷。将式(1.1.10)代入式(1.1.9), 得到电子的轨道能量

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m_e e^4 Z^2}{n^2 h^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.1.11)$$

对于氢原子, $Z = 1$ 。

按照玻尔的第二个假设, 氢原子从第 n_1 个轨道向第 n_2 个轨道跃迁时, 将产生辐射(或吸收), 其能量和频率分别为

$$\begin{aligned} h\nu_{12} &= E_1 - E_2 \\ \bar{\nu}_{12} &= \frac{2\pi^2 m_e e^4 Z^2}{ch^3} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \end{aligned} \quad (1.1.12)$$

令

$$R = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{ch^3} \quad (1.1.13)$$

式(1.1.12)即为广义巴耳末公式。

这里要指出的是, 式(1.1.13)所表示的是假设原子核的质量 $M \rightarrow \infty$ 时的 R , 经常把它记作 R_∞ 。当考虑到原子核的质量为 M 时, 式中的 m_e 应以原子的折合质量 $\mu = \frac{m_e M}{m_e + M}$ 代之, 此时原子 A 的 R 记作 R_A 。 R_∞ 与 R_A 两者的关系为

$$R_A = \frac{2\pi^2 \mu e^4}{ch^3} = R_\infty \left(\frac{M}{m_e + M} \right) \quad (1.1.14)$$

若将氢原子的核质量 M 及有关常数代入式(1.1.14), 则可求得氢原子的里德伯常数的理论值:

$$R_H (\text{理论}) = 109\,677.56 \text{ cm}^{-1}$$

从实验得到

$$R_H (\text{实验}) = 109\,677.581 \text{ cm}^{-1}$$

理论与实验很好地符合, 表明玻尔理论在解释氢光谱上取得惊人的成功。

§ 1.2 氢原子的量子力学解及量子数

玻尔的原子理论对于氢原子，以及类氢离子光谱给出了惊人的、精确的定量说明，然而在处理双电子原子（He）中，以及在涉及到空间量子化、塞曼(Zeeman)效应以及电子自旋等方面的问题时，都遇到许多困难及与实验结果有不符合之处。除此之外还存在着对量子化条件本身了解的困难。量子力学的创建使得对微观粒子运动的研究从根本上得到解决。

1.2.1 量子力学解

用量子力学理论分析氢原子的问题，实际上就是求解一个带电粒子在有心力场中运动的薛定谔方程。原子系统的哈密顿(Hamilton)量为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(r)$$

所满足的定态薛定谔方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(r) \right] \psi = E\psi \quad (1.2.1)$$

式中 $U(r)$ 为势函数， ψ 为原子的本征函数， E 为本征能量。

由于势函数具有球对称性，在球坐标 (r, θ, φ) 中，上式改写成

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right. \\ & \left. + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \psi + U(r)\psi = E\psi \quad (1.2.2) \end{aligned}$$

如果令波函数 ψ 为仅与 r 有关和仅与 θ, φ 有关的两个波函数的乘积，即

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi)$$

并将它代入式(1.2.2)，得

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar} [E - U(r)]$$

$$= -\frac{1}{Y} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right] \quad (1.2.3)$$

上式的左边仅与径向坐标 r 有关, 而右边仅与角度坐标 θ, φ 有关, 因而方程两边必等于一个常数, 我们令此常数为 λ , 于是得

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left\{ \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - U(r)] - \frac{\lambda}{r^2} \right\} R = 0 \quad (1.2.4)$$

和

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + \lambda Y = 0 \quad (1.2.5)$$

这样就将薛定谔方程分离为两个方程, 其中仅与 r 有关的方程 (1.2.4) 称作径向方程, 而与 θ, φ 有关的方程 (1.2.5) 称作角度方程。以上所述的就是在求解薛定谔方程时常采用的分离变量法。

我们首先对角度方程 (1.2.5) 求解, 该方程可进一步分离变量。

令

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

代入式 (1.2.5), 并以 $\sin^2 \theta / \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ 因子去乘各项, 得

$$\frac{\sin \theta}{\Theta(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + \lambda \sin^2 \theta = \frac{1}{\Phi(\varphi)} \frac{d^2 \Phi(\varphi)}{d\varphi^2} \quad (1.2.6)$$

同样我们令等式两边等于一常数, 并令该常数等于 m^2 , 于是上式变为两个方程

$$\frac{d^2 \Phi(\varphi)}{d\varphi^2} + m^2 \Phi(\varphi) = 0 \quad (1.2.7)$$

和

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta(\theta) = 0 \quad (1.2.8)$$

由于波函数 $\Phi(\varphi)$ 在 $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ 范围内必须满足单值、连续和有限的物理要求, m 只能取

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \text{ 等整数} \quad (1.2.9)$$

相应的特解为

$$\Phi(\varphi) = N_m \exp(im\varphi) \quad (1.2.10)$$

波函数 $\Phi(\varphi)$ 用 m 来标志, m 称磁量子数。 $\Phi(\varphi)$ 满足归一化条件