



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

现代物理基础丛书 12

高等原子分子物理学

(第二版)

徐克尊 著



科学出版社
www.sciencep.com

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

现代物理基础丛书 12

高等原子分子物理学

(第二版)

徐克尊 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是在大学“原子物理”和“量子力学”基础上为原子分子物理有关专业的研究生开设的“高等原子分子物理学”课程的教材。主要内容包括原子物理学的主要研究内容、原子的激发态结构、分子的能级结构、谱线宽度和线形、激光和同步辐射光谱学、电子能谱学和电子动量谱学以及一些重要研究手段等。

本书适合用做大学物理系原子分子物理专业和化学系物理化学专业研究生教材,亦可作为相关专业研究生和教学科研人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

高等原子分子物理学/徐克尊著. —2版. —北京:科学出版社, 2006

(普通高等教育“十一五”国家级规划教材·现代物理基础丛书; 12)

ISBN 7-03-017129-2

I. 高… II. 徐… III. ①原子物理学②分子物理学
IV. O2488

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 033977 号

责任编辑:鄢德平 张 静 / 责任校对:朱光光

责任印制:安春生 / 封面设计:陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

丽源印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2000 年 9 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2006 年 8 月第 二 版 印张: 27

2006 年 8 月第三次印刷 字数: 510 000

印数: 4 001—7 000

定价: 54.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈路通〉)

《现代物理基础丛书》编委会

主 编 杨国桢

副主编 阎守胜 聂玉昕

编 委 (按姓氏笔画排序)

王 牧 王鼎盛 朱邦芬 刘寄星

邹振隆 宋菲君 张元仲 张守著

张海澜 张焕乔 张维岩 侯建国

侯晓远 夏建白 黄 涛 解思深

第二版前言

本版是在第一版第二次印刷做了大量修改的基础上,针对作者在每年教学中发现的问题和印刷错误并根据科研中获得的经验和知识,再次做了较大的修改和补充而成的。主要有五方面改动:第一,改正了印刷错误,特别是在图形、索引和公式中的大量错误;第二,修改了许多在文字上讲述不清或不妥的部分;第三,根据讲课和研究工作的需要,对全书内容做了较多的修改和变动,特别是在第二章增加“氢原子波函数和电子的概率密度分布”及“跃迁类型和选择定则”两段内容,对第三章第三节“双原子分子的电子态结构”进行了重写,在第四章增加一段“多能级系统的跃迁概率、能级宽度和寿命”;第四,根据学科最新进展,增加和修改了书中许多章节有关的学科内容;第五,根据最新结果,更换了附录中的数据。后两点也是原子分子物理学科还在不断发展的反映。

由于书中相当多的内容不但涉及基础理论,而且涉及近期研究工作,鉴于作者本人学识的限制,书中肯定还会有许多不妥之处,敬请读者指正。

徐克尊
2006.1.21

第一版前言

本书是根据作者在中国科学技术大学给“原子与分子物理”学科研究生讲“高等原子分子物理”课的讲稿,经不断修改和补充而成的,该课程要求读者有大学“原子物理”和“量子力学”的基础。拙著《近代物理学》是为大学本科生的原子物理课程而写的,本书是在《近代物理学》一书基础上为研究生课程“高等原子分子物理”而写,两者有密切的联系。

本书以实验事实为基础,着重阐述物理概念和规律,力求说理清楚、重点突出、条理分明。既注意介绍原子分子物理学的基础知识,又着重介绍近二十年主要的原子分子物理实验研究前沿、进展。全书共七章,主要内容包括原子分子物理学的主要研究内容、原子的激发态结构、分子的能级结构、谱线宽度和线形、激光和同步辐射光谱学、电子能谱学和电子动量谱学,以及其他一些重要研究手段等。

第一章着重介绍当前原子分子物理实验研究的主要前沿领域,当然在其他各章也会涉及一些前沿研究内容。第五至七章则是介绍当前原子分子物理实验研究的主要手段,它们是激光和同步辐射光谱方法、电子碰撞方法以及其他一些方法。第四章介绍谱学实验中常常会遇到的各种谱的线形以及造成谱线宽度增加的原因。大学原子物理课中原子结构主要讲基态结构,本书第二章主要介绍原子的激发态结构。大学原子物理课中分子结构介绍得很少,本书第三章详细介绍分子的能级结构,包括多原子分子的能级结构。

原子分子物理学作为一门学科自 20 世纪初开始发展,到 30 年代形成高潮,之后由于原子核物理和粒子物理的发展而进入低谷,许多人认为它已经是一门老的成熟的学科了,尽管它还属于近代物理范畴。但是,自 20 世纪 60 年代以后,由于许多新的实验手段的出现,如激光光谱、同步辐射和高分辨电子碰撞等,使原子分子物理的研究进入许多新的领域;许多学科,如化学、生物学、天文学和材料科学等,已经进入原子分子层次;许多部门,如国防、医学、地质、能源等,已经越来越多地利用原子分子物理的数据、方法和技术。它们共同作用的结果,使原子分子物理的研究自 20 世纪 70 年代以后又进入一个新的高潮。

作者要感谢李家明先生对本书的写作和形成的一贯鼓励和支持。北京大学高崇寿先生对本书进行了全面审阅,并建议作者将书名由《原子分子物理学》改为《高等原子分子物理学》,原子分子等物理学界和激光化学界的许多先生所写的评述文章以及一些工作给本书也提供了丰富的材料,实验室的许多老师和学生在进行科研过程中,与作者进行过讨论,对本书的部分内容也作出了贡献,苑震生和张安宁

同志为本书绘制了全部插图,作者一并表示衷心的感谢。

由于书中相当多的内容涉及近期的研究工作,鉴于作者本人学识的限制,书中肯定会有许多错误和不妥之处,敬请读者指正。

徐克尊

2000年3月1日

目 录

第二版前言

第一版前言

第一章 原子物理学的主要研究内容	1
§ 1.1 原子物理学发展概况	1
一、早期发展	1
二、原子物理学发展新高潮	2
§ 1.2 激发态结构	6
一、一般情况	6
二、里德伯态	7
三、自电离态、分子超激发态和双电子激发态	9
四、X 射线吸收精细结构	13
§ 1.3 碰撞	15
一、电子碰撞	16
二、原子分子碰撞	17
三、离子碰撞	18
四、某些特殊碰撞过程	19
§ 1.4 团簇	24
一、一般情况	24
二、 C_{60} 团簇与 C_{60} 团簇固体	26
三、碳纳米管和碳纳米洋葱	28
§ 1.5 超精细能级结构和精密测量	30
一、计量标准	31
二、原子钟	34
§ 1.6 奇特原子结构	38
一、 μ^- 子催化核聚变	38
二、反氢原子	40
三、电子偶素	41
§ 1.7 强场效应	43
一、强磁场中的原子	43
二、强电场中的原子	45
三、强激光场中的原子	46
§ 1.8 原子分子测控	49
一、单原子分子操纵和探测识别	49
二、玻色-爱因斯坦凝聚	56

三、原子激光器	59
四、量子计算机	62
参考文献	66
第二章 原子的激发态结构	72
§ 2.1 电子组态和原子态	72
一、原子单位	72
二、中心力场近似和电子组态	74
三、静电非中心力作用、 LS 耦合、谱项和原子态	76
四、原子能级表和图	79
§ 2.2 氢、碱金属 I A 族和 I B、III A 族原子	83
一、氢原子能级精细结构	83
二、兰姆移位	88
三、氢原子波函数和电子的概率密度分布	91
四、碱金属 I A 族原子的精细结构	101
五、I B 和 III A 族原子	105
§ 2.3 氦和 II A、II B 族原子	108
一、氦原子能级的精细结构	108
二、碱土金属 II A 族原子	113
三、II B 族原子	115
§ 2.4 耦合类型、组态作用和跃迁选择定则	116
一、 LS 、 jj 和 $J'I$ 耦合	116
二、耦合的一般情况	119
三、组态相互作用	121
四、跃迁类型和选择定则	123
§ 2.5 IV A 族和 0 族惰性气体原子	128
一、IV A 族原子	128
二、0 族惰性气体原子	132
§ 2.6 VA、VIA 和 VII A 族原子	134
一、VA 族原子	134
二、VIA 族原子	138
三、VII A 族原子	140
四、各族能级结构比较	141
§ 2.7 过渡元素原子和 X 激光	143
一、过渡元素和稀土元素原子	143
二、X 射线激光	145
参考文献	148
第三章 分子的能级结构	150

§ 3.1 玻恩-奥本海默近似和分子势能函数	150
一、玻恩-奥本海默近似	150
二、分子的势能函数	153
§ 3.2 双原子分子的转动和振动结构	157
一、刚性转子的转动能级和纯转动光谱	157
二、简谐振子的振动能级和振动转动光谱	159
三、不同能级上的布居	162
四、非谐性与非刚性效应和振动与转动的耦合作用	164
§ 3.3 双原子分子的电子态结构	167
一、独立电子近似和分子轨道	167
二、LCAO 分子轨道方法和共价键	171
三、分子能级	177
四、电子组态和分子谱项	180
§ 3.4 电子跃迁谱带中的转动和振动结构	188
一、电子振动转动光谱	188
二、电子角动量对转动能级的影响	189
三、弗兰克-康登原理	191
§ 3.5 双原子分子波函数的对称性和选择定则	194
一、空间反演对称性	194
二、核交换对称性	195
三、电子跃迁选择定则	198
§ 3.6 分子的对称性和对称点群	200
一、对称元素和对称操作	200
二、分子的点群种类	202
三、分子电子态和轨道的点群表示	204
§ 3.7 多原子分子的转动和振动结构	205
一、多原子分子的转动态	205
二、多原子分子的振动态	208
§ 3.8 多原子分子的电子态结构	210
一、线形多原子分子的分子轨道、电子组态和电子态	210
二、非线性多原子分子的分子轨道、电子组态和电子态	212
参考文献	218
第四章 谱线宽度和线形	220
§ 4.1 自然宽度和洛伦兹线形	221
一、跃迁速率、寿命和能级宽度	221
二、自发辐射谱和吸收谱的洛伦兹线形和宽度	223
三、多能级系统的跃迁速率、能级宽度和寿命	225

§ 4.2 多普勒增宽和高斯线形及沃伊特线形	226
一、多普勒宽度和高斯线形	226
二、沃伊特线形	228
§ 4.3 碰撞增宽	230
一、碰撞增宽	230
二、液体和固体中谱线增宽	232
§ 4.4 饱和增宽	234
一、饱和吸收	234
二、均匀增宽情形	235
三、不均匀增宽情形	237
§ 4.5 其他增宽	241
一、穿越时间增宽	241
二、仪器增宽	243
三、法诺线形	245
参考文献	248
第五章 激光和同步辐射光谱学	249
§ 5.1 光子的吸收和散射	249
一、光电效应	249
二、汤姆孙散射和康普顿散射	252
三、瑞利散射和共振散射	255
四、吸收定律	257
§ 5.2 激光光谱学中常用的激光器	258
一、产生激光的基本条件	258
二、液体染料激光器	260
三、钛宝石等固体激光器	262
四、其他激光器和泵浦光源	263
§ 5.3 常用的激光光谱学方法	265
一、激光光谱学特点	265
二、吸收光谱	267
三、激光诱导荧光光谱	268
四、激光拉曼光谱	269
五、共振增强多光子电离光谱	270
§ 5.4 高分辨激光光谱学方法和技术	272
一、饱和吸收光谱	273
二、饱和吸收偏振光谱	275
三、多光子吸收光谱	276
四、超声射流分子束光谱	279

五、激光泵浦双共振	280
六、时间分辨激光光谱	282
§ 5.5 同步辐射技术	284
一、同步辐射光源	284
二、同步辐射特点	287
三、原子分子物理实验站	290
参考文献	291
第六章 电子能谱学和电子动量谱学	293
§ 6.1 电子能谱技术	295
一、静电型能量分析器	295
二、电子能量损失谱方法	298
三、光电子能谱和电子束电子能谱	302
§ 6.2 散射截面和电离、解离截面	305
一、微分散射截面	305
二、积分截面和全截面	311
三、电离和解离截面	314
§ 6.3 振子强度	317
一、广义振子强度	317
二、光学振子强度	321
§ 6.4 电子动量谱学和波函数绘图	328
一、氢原子的电子动量谱	328
二、测量电子动量谱的原理	330
三、电子动量谱测量	335
§ 6.5 固体的电子碰撞谱学	341
一、电子能量损失谱和电子衍射	341
二、固体的电子动量谱	344
参考文献	346
第七章 其他一些重要研究手段	349
§ 7.1 离子源	349
一、普通离子源	349
二、强流高电荷态离子源	351
§ 7.2 质谱仪和原子分子束磁共振	352
一、质谱仪	353
二、原子分子束磁共振	356
§ 7.3 粒子囚禁技术	359
一、离子阱	359
二、激光冷却	364

三、激光阱和原子阱	369
§ 7.4 扫描探针显微镜	371
一、扫描隧道显微镜	373
二、原子力显微镜	376
三、其他扫描力显微镜	379
四、扫描近场光学显微镜和扫描近场微波显微镜	380
参考文献	383
附录	385
I 基本的物理化学常数	385
II 元素周期表和原子壳层结构	387
III 原子 K、L、M 和部分 N 壳层的电子结合能	389
IV 原子和离子的电离能(eV)	394
V 某些常见分子和自由基的第一电离能(eV)	398
名词索引	399

第一章 原子物理学的主要研究内容

本章首先介绍原子分子物理学的发展概况,重点是原子物理学的发展新高潮,主要内容是分节介绍当前原子分子物理实验研究的主要前沿领域和最新进展,并着重介绍原子物理方面的内容,在其他各章也会补充一些前沿研究内容。

§ 1.1 原子物理学发展概况

一、早期发展

原子论最早是由古希腊哲学家为了论证唯物主义主张作为哲学而提出来的。但在当时,人们对自然界只是很肤浅的了解,还没有形成自然科学,把思想和认识上的东西统称为哲学。因此这一主张只不过是一个大胆的想法,一个哲学学派的有争议的思想而已,并没有任何实验根据可说。但是世界上的事总是合久必分,分久必合,螺旋式上升。当时的合是低水平的合,是对自然规律不了解下的合。到17世纪以后,随着自然科学的发展,终于脱离哲学的束缚而分离出来成为独立科学——自然哲学,随后又分开为各门学科,特别是化学的发展,才使原子分子论(简称原子论)建立在实验和理论的基础上。这里值得提到的是1774年拉瓦锡(A. L. Lavoisier)的元素学说,1803年道尔顿(J. Dalton)的原子学说,以及阿伏伽德罗(A. Avogadro)常量假设。原子论指出:不同元素代表不同原子,原子在空间上按一定方式或结构结合成分子,分子进一步集聚成物体。分子的结构直接决定物体性能。

注意这时的原子分子论基本上属于化学范畴。近代化学的框架基本上仍然是建立在原子分子论基础上。当时有个不成文的分工,物理学研究物体的运动规律和相互作用,分力、热、电、声、光学。现在的原子物理当时没有,所以叫近代物理。化学研究物体组成和结构以及分子的性质和反应。

然而,就原始的概念来说,物理是探索宇宙万物之理,物理学研究自然界和物质的属性、特征、原因、运动现象、作用及其规律。根据这个定义,现代的原子分子物理学研究原子的内部组成和结构(特别是能级结构)、原子如何构成分子、分子的结构和能级、以及动力学问题,当然与其他科学交叉,也会发展一些新的研究方向。尽管光谱数据的积累从19世纪末已开始,但原子分子物理作为一门科学却是从20世纪开始的。首先汤姆孙在1897年发现电子之后推动了卢瑟福通过 α 粒子散射实验在1911年提出了原子的核式模型,玻尔在1913年分析了过去的氢原子光谱

数据,提出了原子的电子处于不同的能级状态的氢原子模型。立即弗兰克-赫兹利用电子束与原子气体碰撞实验证实了原子的电子能级结构。1927年戴维孙和乔治·汤姆孙发现电子在晶体中的衍射现象,从而揭示了波粒二象性,在这前后,海森伯、薛定谔和狄拉克建立了量子力学的矩阵力学和波动力学,从而开始了原子物理学发展的黄金时期。这一时期理论上主要是发展量子力学,实验上主要利用光谱学方法研究原子的能级结构,利用电子碰撞研究动力学问题。随着光谱仪分辨率的提高,发现了能级精细结构和超精细结构现象。这时化学也在物理上这些重大成就的基础上向前发展,用量子力学可以解释化学反应和计算化学反应率。物理与化学在新的基础上发生交融,促进了交叉学科量子化学和化学物理学的发展。卢瑟福和居里夫人、尤里得的是诺贝尔化学奖,但我们认为这些都是原子物理工作。事物发展分久必合,但是在更高层次上的合。

自从1932年发现中子,特别是1936年发现裂变现象之后,人们的注意力发生很大的变化,许多原子物理学家转移到原子核物理的研究上来,这是由于当时处于二次世界大战前夕,主要是军事上的动力,即研制裂变武器和聚变武器,当然也有和平利用原子能和射线造福于人类的动力,以及核物理学本身的探索发展动力。40年代后期以后,建造了许多加速器,使核物理和粒子物理得到蓬勃发展,爆炸了原子弹和氢弹,原子能发电和放射性核素得到广泛应用,发现了各种各样的当时叫做基本粒子的微小粒子。

二、原子物理学发展新高潮

1970年肖洛(A.L.Schawlow)等研制成功窄带调频染料激光器,并用来发展了激光光谱学方法之后,由于高分辨和高单色亮度的特点,它已经成为研究原子分子价壳层激发态结构,特别是跃迁概率很小的能级的主要手段。与此同时,由西格班(K.M.Siegbahn)发展的用高分辨电子能谱仪测量光电子和俄歇电子的电子能谱方法,也被用来研究原子的价、内壳层能级结构,发现了化学位移。80年代后,波长可调且短到真空紫外、软X射线和硬X射线能区的同步辐射也发展成为研究原子分子高激发态、内壳层和离子激发态和电离结构的主要手段。再加上X激光、受控核聚变、等离子体物理、化学和天体物理等大量需要高精度的原子、分子和离子的能级结构和相互作用数据,这些使原子分子物理又重新被人们重视,并得到很快发展^[1],促成了原子分子物理研究的新高潮。

图1.1.1给出每十年原子物理、核物理和粒子物理方面获得诺贝尔物理学奖的人数直方图,可以很清楚地看出历史的发展。原子物理学经历了从20世纪初到30年代的黄金发展高潮,现在第二个高潮又已来临。核物理学的第一次高潮是从30年代到70年代,现在高潮已经过去。粒子物理学的高潮从30年代开始到现在已经达到它的顶峰。我为什么这么说,80年代原子物理获奖三次9人中只有鲁斯

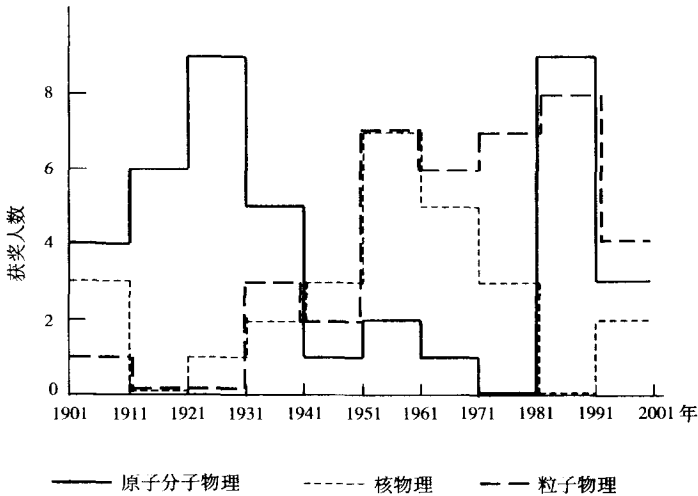


图 1.1.1 每十年的诺贝尔物理学奖获得者人数

卡一人是因为许多年前发明电子显微镜而伴随得奖,其他人都是最近的工作。这就是:1981年布洛姆伯根和肖洛因发展调频染料激光器和激光光谱学研究,K.塞格巴恩因发展高分辨电子能谱仪和光电子能谱研究而获奖;1986年鲁斯卡因在1933年发明电子显微镜,宾尼格和罗赫尔因在1981年发明扫描隧道显微镜而获奖;1989年拉姆齐因发明分离振荡场方法并用到氢激光器和其他原子钟,德默尔特和保罗因发展电磁阱囚禁带电粒子技术并用在高精密测量基本物理常数和光谱而获奖。而粒子物理获奖三次8人中只有二人是近期工作,1984年鲁比亚由于在1983年实验中发现中间玻色子 W^+ 和 Z^0 而获奖,另一人范德梅尔是因为在1972年提出束冷却技术而得奖,这是由于当时虽然实现了 e^+e^- 、 pp 对撞,但由于 $\bar{p}$ 束很弱而未实现 $p\bar{p}$ 对撞,束冷却不是指平均温度下降,而是使 $\bar{p}$ 能量分散减小,从而能够获得高强度高能量分辨 $\bar{p}$ 束,因而才建成CERN的 $p\bar{p}$ 对撞机。另外两个奖6人都是二十多年前的工作:1988年莱德曼、施瓦茨和斯坦伯格因为在1962年的中微子束工作中发现 μ 子型中微子,验证了轻子的二重态结构而获奖;1990年弗里德曼、肯德尔和泰勒因为在1967年做的高能电子被质子的深度非弹性散射实验,发现部分子,证明质子内部有结构而获奖,这个实验类似卢瑟福的 α 散射实验发现原子存在类点核一样,大角散射截面增大很多,也说明核子内有类点组分,即部分子。90年代粒子物理4人获得两次奖,核物理2人获1次奖,也都是二三十年前的工作。这就是1994年B.N.Brockhouse和C.Shull因发展中子散射技术到凝聚态物质而获奖,1995年F.Reines因在1956年发现反电子中微子和M.L.Pertl因在1975年发现 τ 轻子而

获奖,1999年 G. t' Hooft 和 M. J. G. Veltman 因在 60 年代末完成非阿贝尔规范场的重整化而获奖。原子物理 3 人一次,朱棣文、菲利普斯和塔努吉是在 1997 年因为 1985 年以后发明用三维激光冷却和俘获原子的方法,进一步使冷却温度大大突破多普勒极限并提出理论解释而获诺贝尔物理学奖的。此外,原子分子物理工作除获得诺贝尔物理学奖之外,1996 年克罗托、斯马莱和科尔 3 人因在 1985 年发现 C_{60} 原子团簇并确定它的中空封闭球形笼状结构而获诺贝尔化学奖;1998 年 W. Kohn 和 J. A. Pople 因发展量子化学和密度泛函理论方法并用来计算分子能级、结构和波函数而获诺贝尔化学奖。再者,2001 年的诺贝尔物理学奖授予在 1995 年实现了碱金属原子的玻色-爱因斯坦凝聚,并对冷凝物的性质作了早期研究的三位科学家康乃尔、维曼和克特勒。2005 年的诺贝尔物理学奖授予长期在超精密激光光谱学,包括在 2000 年后发展的光学频率梳技术做出贡献的霍尔和亨施。这些均是近期工作,表明原子分子物理的发展势头仍未减弱。

由于高能加速器的建造费用非常庞大,如美国的 SSC 因超过 100 亿美元而下马,今后如果没有新原理和新路子可走,无疑将妨碍粒子物理向前发展。当然各个学科的发展总是有时出现高潮,有时出现低谷,这是符合事物是螺旋式向前发展的辩证规律的。

探究原子物理的这一新发展的原因,以下几点是值得重视的。

(1) 原子分子是微观世界的第一、二层次,宏观凝聚态物质的性质决定于原子分子的组成和结构。此外,原子、分子及离子、电子普遍存在于天体、星际空间、地球大气、等离子体、生物体和化学反应中,因此,许多学科的发展与原子分子物理密切相关,同时一些学科的相互交会又是在原子分子这一层次上。这些学科包括等离子体物理、表面科学、天体物理、空间物理、大气物理、环境科学、凝聚态物理、材料科学、化学、生物学、医学等。我国著名的科学家彭桓武先生说过:“原子分子物理是发展交叉学科最有利、最重要的学科。原子分子物理的重点应是对激发态的研究,激发态-激发态作用将会引起化学或生物方面概念性变化,生物过程应是非平衡态和激发态的过程。”他的话清楚地阐明了原子分子物理的基础性和重要作用。过去在化学和生物学中,化学反应根本不考虑激发态作用,不考虑反应物和产物的能态。现在则可以类似物理学处理碰撞过程动力学一样,从量子力学理论和实验两方面来对化学反应前的反应物初态和反应后的产物末态(粒子种类和能态)的动力性质进行研究,李远哲得诺贝尔化学奖就是因其在分子反应动力学中的贡献,现在化学反应中态-态作用已成为研究的热点。

(2) 当前世界和平与发展是主流,大多数国家都在致力于发展本国的国民经济,世界经济已从农业经济时代、工业经济时代进入知识经济时代。在这里面,科学技术对社会生产力的提高和社会的发展起着越来越重要的作用,同时经济发展和生产力提高以后又反过来对科学技术提出更高的要求。彭桓武先生说过“新领