

APPLICATION OF
HIGHLY SENSITIVE SPECTROSCOPY
IN TRACE DETECTION



现代信息科学 高新技术专著

高灵敏光谱技术 在痕量检测中的应用

李传亮◎著



中国工信出版集团



电子工业出版社
PUBLISHING HOUSE OF ELECTRONICS INDUSTRY
<http://www.phei.com.cn>

高灵敏光谱技术 在痕量检测中的应用

李传亮 著

电子工业出版社

Publishing House of Electronics Industry

北京·BEIJING

内 容 简 介

随着科学技术和工业的发展,高灵敏度光谱技术已成为痕量物质监测的重要手段。本书主要介绍高灵敏度光谱技术的基本原理及其在痕量检测中的应用,主要内容包括高灵敏光谱理论、高灵敏激光光谱测量技术、瞬态双原子分子光谱及其动力学、瞬态双原子分子的高精度量化计算、基于多光程技术的高灵敏 TDLAS 技术及其应用、发射光谱技术及其应用、基于 Mie 散射光谱的可吸入颗粒物检测仪。

本书可供从事光谱技术和痕量物质检测等领域的科技工作者、教师、研究生和高年级本科生阅读参考,也可供高等院校物理学、光学、原子分子学、光电子学等相关专业的师生参考。

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究。

图书在版编目(CIP)数据

高灵敏光谱技术在痕量检测中的应用/李传亮著. —北京:电子工业出版社, 2017.12

ISBN 978-7-121-33351-4

I. ①高… II. ①李… III. ①高灵敏度—光电子技术—应用—痕量分析 IV. ①O656.21

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 319388 号

策划编辑:徐蔷薇

责任编辑:杨秋奎 特约编辑:刘广钦 刘红涛

印 刷:三河市良远印务有限公司

装 订:三河市良远印务有限公司

出版发行:电子工业出版社

北京市海淀区万寿路 173 信箱 邮编:100036

开 本:720×1000 1/16 印张:16.5 字数:342 千字

版 次:2017 年 12 月第 1 版

印 次:2017 年 12 月第 1 次印刷

定 价:59.00 元

凡所购买电子工业出版社图书有缺损问题,请向购买书店调换。若书店售缺,请与本社发行部联系,联系及邮购电话:(010) 88254888, 88258888。

质量投诉请发邮件至 zlts@phei.com.cn, 盗版侵权举报请发邮件至 dbqq@phei.com.cn。

本书咨询联系方式: xuqw@phei.com.cn。

前 言

光谱是研究光与物质之间相互作用的一门学科，人类得到的大部分原子分子结构信息都是基于光谱学的研究。因此，光谱学对原子分子物理学、化学、生物分子学的研究做出了突出的贡献。原子分子结构及其与环境的相互作用是通过电磁波辐射与物质相互作用产生的吸收和发射光谱获得的。由于激光具有单色性好、能量谱密度高、超高的时间和频率分辨性，所以，它的产生使光谱学发生革命性的变化。目前的高灵敏度光谱检测技术几乎无一缺少激光的“身影”。

随着人们对微观分子和宏观宇宙的不断探索 and 了解，观测到了大量分子光谱谱线，这些光谱信号需要在实验室中重现和确认，而实验室中所产生“特定分子”的效率很低，尤其是一些寿命短的自由基分子，传统的光谱技术探测较为困难。此外，在工业生产、环境测量及医学检测领域的一些关键测量对象的浓度也非常低。以环境中的主要温室气体之一的甲烷为例，其在大气中的本底约为 2ppm (ppm, 百万分之一)，而其变化值只有几百 ppb (ppb, 十亿分之一)，甚至更低。因此，检测这些痕量物质有着非常重要的意义，在相当多的场合中，高灵敏度激光光谱技术是必不可少的。

本书内容主要建立在著者及其科研团队所从事的高灵敏度激光光谱技术在痕量检测研究的理论、实验及工程应用研究的相关成果，以及近年来承担的相关科研项目和本科及研究生教学基础上，对激光光谱的检测技术进行归纳、分析和总结。

全书分为 7 章。第 1 章为高灵敏光谱理论，主要阐述玻尔原子理论、波函数和角动量理论及原子的外场效应，并简要介绍分子振动-转动光谱理论；第 2 章介绍了高灵敏激光光谱仪器，内容包括基本的光学元件、各种光谱仪、激光器的基本原理；第 3 章重点分析了自由基分子光谱及动力学，首先讨论了高灵敏度自由基分子光谱检测技术和双原子瞬态分子的光谱理论计算原理，然后具体介绍 CS 、 CS^+ 、 He_2 等瞬态分子光谱结构和量子态之间的动力学相互作用；第 4 章主要阐述基于量化计算的光谱理论，计算了 C_2^- 、 CF 分子的光谱特性并研究了 BD^+ 的激光冷却；第 5 章主要介绍了可调谐半导体二极管吸收光谱技术及其应用；第 6 章为发射光谱技术，内容包括射流束放电光谱、超声分子束光谱、激光烧蚀光谱技术及辐射光谱测温技术；第 7 章为散射光谱技术，内容包括 Mie 散射的基本原理、消光法的数据处理方法，以及便携式多光程池的可吸入颗粒物监测仪研制。

本书中涉及的理论及理论模型的描述,都节选自国内外本领域专家、学者所公开发表的文献,在写作中不可避免地对参考资料在形式和内容上进行了不同程度的取舍或修改,文中尽可能对引用的参考文献加以著录,但是由于种种原因的限制,很难保证没有遗漏或错误,敬请各位有识之士不吝赐教、指正。著者在此感谢所有参考文献的作者,因为是他们多年辛勤及卓有成效的工作,才使著者在近年来对原子分子光谱与检测技术的许多理论问题有了一定的认识。

本书是著者在太原科技大学给本科生讲授“光电技术”“传感器技术”“激光原理与技术”及给研究生讲授“激光光谱技术”课程基础上完成的,首先感谢太原科技大学对我工作的支持。

本书是在国家自然科学基金项目(11504256和U1610117)、山西省青年科技研究基金(2013021004-4)、山西省高校科技创新项目(2014146)和精密光谱科学与技术国家重点实验室开放课题、中国科学院时间频率基准重点实验室、晋城市科技攻关项目(201501004-22)等研究成果的基础上撰写的,在此对国家自然科学基金委员会、山西省科技厅和教育厅、精密光谱科学与技术国家重点实验室、中国科学院时间频率基准重点实验室和晋城市科技局等表示衷心的感谢。本书能够问世,首先感谢曾经给予我提供学习机会和实验条件的精密光谱科学与技术国家重点实验室(华东师范大学),感谢我的导师陈扬骏教授将我引入原子分子激光光谱学的大门并给予我无微不至的指导和关心。感谢实验室王祖庚、印建平、毕志毅、徐信业、吴健等老师给我讲授此领域的前沿专业课程。感谢邓伦华老师同我一起开展光谱学的实验研究,感谢杨晓华和马龙生老师帮助我们解决实验测量中的诸多问题,感谢郭迎春老师同我一起开展理论计算的工作,也要感谢夏勇和汪海玲两位老师和钟标博士后对我目前研究工作的帮助和鼓励。在此,我对华师大光谱实验室所有老师和给予我帮助的同学表示由衷的感谢,感谢你们对我的宽容、鼓励和帮助,让我在这里领略了激光光谱学的美妙。

感谢大连化学物理所韩克利老师在我学术道路上的鼓励,感谢吉林大学许海峰老师和闫冰老师在实验和理论上的帮助,感谢西北大学邹文利老师、鲁东大学杨传路老师、王美山老师在MOLPRO计算中的指导,感谢山西大学激光光谱所马维光、赵延霆、董雷、张雷、姬中华和秦成兵老师在实验中的帮助,感谢西安授时中心刘涛老师的热情帮助,感谢安徽光机所高晓明、赵卫雄老师和浙江师范大学邵杰老师在TDLAS实验中不厌其烦的解释,感谢上海理工大学沈建琦老师在Mie散射光谱上的帮助,感谢美国MIT的Field教授在分子能级微扰动力学上的指导,感谢美国路易斯维尔大学刘进军老师和华中师范大学段传喜老师在激光光谱研究前沿中给我的启发。此外,感谢江苏天瑞仪器吴升海经理,让我们接触到了光谱学应用的案例和端倪。

感谢太原科技大学物理系同事对我的关心和支持,尤其是我们团队中的魏计

林、邱选兵、李晋红、李坤和和小虎等老师，以及正在我们团队工作的蒋利军、贾皓月、李亚超、邵李刚、阴旭梅、郭心骞、孙冬远、席廷宇、杨晓飞、郑飞、李宁、魏永卜、卢丹华、郭宇晨硕士研究生和已经毕业的研究生杨牧、张棚、刘路路、卢艮萍、吴应发、史维新、吴飞龙、周锐、郝玺。另外，感谢电子工业出版社徐蔷薇等编辑在本书出版过程中付出的辛勤劳动。还有许多老师、同学和朋友对我的工作给予了很大的帮助，在此恕不一一列出，但对他们表示衷心的感谢。

由于著者学识水平有限，加之原子分子激光光谱学与检测技术的研究涉及面太宽，书中不妥和错误之处，希望相关领域的专家、学者及参阅本书的各位老师、同学不吝赐教，谢谢。

感谢家人对我工作的理解和宽容，尤其是我的妻子对家庭的无私奉献。

谨以此书献给我的母亲张成珍女士，以表达家人对她的思念之情。

著者

2017年6月

目 录

第 1 章 高灵敏光谱理论	1
1.1 原子光谱理论	1
1.1.1 引言	1
1.1.2 角动量理论	3
1.1.3 氢原子和多电子原子的光谱	7
1.2 高灵敏度分子光谱理论	22
1.2.1 双原子分子电子-振动-转动光谱	23
1.2.2 双原子分子电子态及其耦合	31
1.2.3 微扰和预解离动力学理论	38
1.2.4 分子光谱结构及分子常数的获取	40
1.3 光谱强度及原子的超精细结构和外场效应	45
1.3.1 原子和分子的光谱跃迁	45
1.3.2 超精细结构	53
1.3.3 塞曼效应和斯塔克效应	53
参考文献	56
第 2 章 高灵敏激光光谱仪器	58
2.1 激光光源和器件	58
2.1.1 激光光源	59
2.1.2 激光器	60
2.1.3 激光的噪声	62
2.2 激光光学元器件	64

2.2.1 光学材料	64
2.2.2 光学元件波长特性和表面质量	67
2.2.3 反射镜	68
2.2.4 透镜	73
2.3 光谱测量仪器	80
2.3.1 干涉仪	81
2.3.2 光谱仪	87
参考文献	94
第3章 瞬态双原子分子光谱及其动力学	96
3.1 自由基分子的高灵敏度激光光谱测量系统	97
3.1.1 瞬态分子的生成系统	97
3.1.2 速度和浓度调制光谱	99
3.1.3 光外差探测技术	100
3.1.4 光外差速度/浓度调制激光光谱技术	102
3.2 自由基分子的高灵敏度激光光谱分析	103
3.2.1 CS 中性自由基分子光谱	103
3.2.2 CS ⁺ 分子离子光谱	104
3.2.3 He ₂ 准分子(范德瓦尔斯分子)光谱	113
3.3 CS 的微扰动力学研究	115
3.3.1 微扰光谱的分析	115
3.3.2 微扰光谱的哈密顿量	116
3.3.3 $d^3\Delta$ 态的微扰动力学	118
3.4 He ₂ 分子光谱与预解离动力学研究	123
3.4.1 He ₂ 分子研究背景	123
3.4.2 He ₂ 分子光谱结果和讨论	123
3.4.3 He ₂ 分子预解离理论分析	126

参考文献	127
第 4 章 瞬态双原子分子的高精度量化计算	132
4.1 双原子分子离子计算的基本原理	132
4.1.1 分子电子状态构造原理 (A, S)、(J, J) 耦合	132
4.1.2 双原子分子的电子态	133
4.1.3 从头计算方法简介	135
4.2 C_2 的高精度光谱计算	137
4.2.1 C_2 的从头计算过程	137
4.2.2 C_2 的计算结果与讨论	139
4.3 CF 的理论计算	146
4.3.1 CF 的研究背景	146
4.3.2 CF 的从头计算过程	147
4.3.3 CF 的计算结果与分析	149
4.4 BD^+ 的激光冷却理论研究	154
4.4.1 BD^+ 的激光冷却研究背景与意义	154
4.4.2 BD^+ 的从头计算过程	155
4.4.3 BD^+ 的激光冷却研究过程模拟与结果	156
参考文献	162
第 5 章 基于多光程技术的高灵敏 TDLAS 技术及其应用	168
5.1 TDLAS 技术基本原理	168
5.1.1 Lambert-Beer 定律	168
5.1.2 分子吸收线型与线宽	169
5.1.3 TDLAS 测量技术	172
5.2 新型 Herriott 多光程池的设计	175
5.2.1 Herriott 型长光程池设计理论	176
5.2.2 新型 Herriott 长光程模拟	177

5.2.3 螺旋式 Herriott 多光程池	180
5.3 基于 F-P 腔的腔锁定吸收光谱技术	184
5.3.1 实验装置	184
5.3.2 控制原理	186
5.3.3 实验结果与讨论	187
5.4 光外差-Herriott 型多光程吸收光谱技术	190
5.4.1 光外差光谱原理	190
5.4.2 光外差-Herriott 多光程吸收光谱装置	191
5.4.3 结果分析与讨论	192
5.5 高灵敏度的 CO 和 CO ₂ 光谱研究	193
5.5.1 CO 和 CO ₂ 光谱研究的意义	193
5.5.2 实验装置	194
5.5.3 CO 的光谱测量与分析	196
5.5.4 基于双谱线的 CO 和 CO ₂ 浓度测量	200
参考文献	204

第 6 章 发射光谱技术及其应用

208

6.1 超声分子束 SO 自由基放电光谱	208
6.1.1 超声分子束光谱测量系统	208
6.1.2 实验结果分析与讨论	209
6.2 基于 LIBS 光谱技术的合金痕量掺杂检测	211
6.2.1 LIBS 实验测量系统	211
6.2.2 实验结果与讨论	215
6.3 辐射光谱测温应用	219
6.3.1 黑体辐射测温理论	220
6.3.2 辐射测温实验系统	222
6.3.3 实验结果与讨论	224

参考文献	227
第 7 章 基于 Mie 散射光谱的可吸入颗粒物检测仪	230
7.1 Mie 散射的基本理论	231
7.2 消光法的数据处理方法	236
7.2.1 消光系数的计算过程	236
7.2.2 可吸入颗粒物浓度的计算	239
7.3 便携式多光程池的可吸入颗粒物检测装置	239
7.3.1 多光程可吸入颗粒物测量装置	239
7.3.2 实验结果与讨论	242
参考文献	249

第1章

高灵敏光谱理论

1.1 原子光谱理论

1.1.1 引言

历史上,原子光谱是先于分子光谱发展起来的^[1~3]。19世纪初期,夫琅禾费(Fraunhofer)发现了太阳光谱的吸收谱线,同时赫歇尔(Herschel)观测到金属盐火焰有不同的颜色的光。19世纪中期,基尔霍夫(Kirchhoff)和本生(Bunsen)提出了每一种原子都有其特征谱线。基于上述理论,人类标识了铷和铯原子的发射光谱,并发现了太阳的氢原子光谱。1885年,巴耳末(Balmer)给出了氢原子跃迁光谱的数学公式,但是早期的原子光谱还只是作为一种简单的测量工具。1913年,玻尔(Bohr)在对氢原子光谱给出合理解释后^[4],原子光谱学有了突飞猛进发展。

玻尔原子模型的特点如下:

(1) 原子中的电子只能在一些分立的具有确定半径的圆周轨道上做圆周运动,不向外辐射能量。

(2) 在不同轨道上运动的电子具有不同的能量(E),且能量是量子化的,轨道能量值随 n (1,2,3,...) 的增大而升高, n 称为量子数;而不同的轨道(壳层)则分别被命名为 K ($n=1$)、 L ($n=2$)、 M ($n=3$)、 N ($n=4$)、 O ($n=5$)、 P ($n=6$)、 Q ($n=7$)。

(3) 当且仅当电子从一个轨道跃迁到另外一个轨道时,才会辐射或者吸收能量,辐射(或吸收)的能量以光的形式被记录下来,就形成了光谱。

玻尔的原子模型具有划时代的意义：首次提出了能量定态的概念，指出原子的能量取值并不是连续的，而是只能处于一些特定的分立能量态并给出了各能量态间辐射跃迁的条件，成功解释了氢原子光谱；提出互补原理，给出了轨道角动量量子化条件，给出了主量子数 n 。但玻尔的氢原子模型不能解释多电子原子的光谱，而且量子力学在 20 世纪 20 年代发展“停滞”。因此，当时发展量子力学是解释原子光谱的主要目标之一。

图 1.1 为氢原子巴耳末系的发射光谱图^①，从中可以看出谱线的位置最终趋于收敛（变密集），这种情况通常也发生在其他谱系，如近红外谱系（帕邢系）和紫外谱系（赖曼系）。这些谱线通常用希腊字符标识，例如，巴耳末系 α (H_α)、巴耳末系 β (H_β) 分别代表巴耳末系的第一条谱线 (15233cm^{-1}) 和第二条谱线 (20565cm^{-1})，如图 1.2 所示。

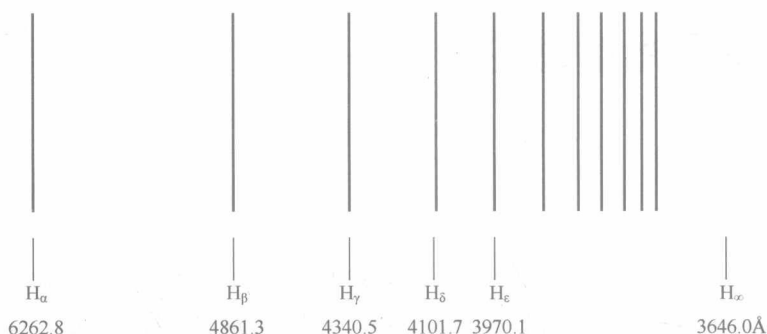


图 1.1 氢原子的巴耳末线系的发射光谱图

巴耳末发现谱带的波长满足如下经验公式：

$$\lambda = \frac{3645.6n^2}{n^2 - n_0^2} \text{Å}, \quad n = 3, 4, 5, \dots; \quad n_0 = 2 \quad (1-1)$$

对于发射光谱而言，364.56 nm 是谱系的极限。若吸收的光子波长比其短，则会引起氢原子的电离。如将式 (1-1) 以波数 (cm^{-1}) 为单位表示，则变为

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= 109678 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{cm}^{-1} \\ &= R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 3, 4, \dots \end{aligned} \quad (1-2)$$

此公式中 n 用 n_0 替代，其中 R_H 是里德堡常数 (Rydberg constant, 单位为 cm^{-1})

① 自然条件下，单质氢元素主要以分子 (H_2) 的形式存在，氢原子光谱是通过对 H_2 放电激发成氢原子后观测到的。

其他带系所满足的规律与以上公式类似，只是 $n_0=1,3,4,5\cdots$ 相应整数。

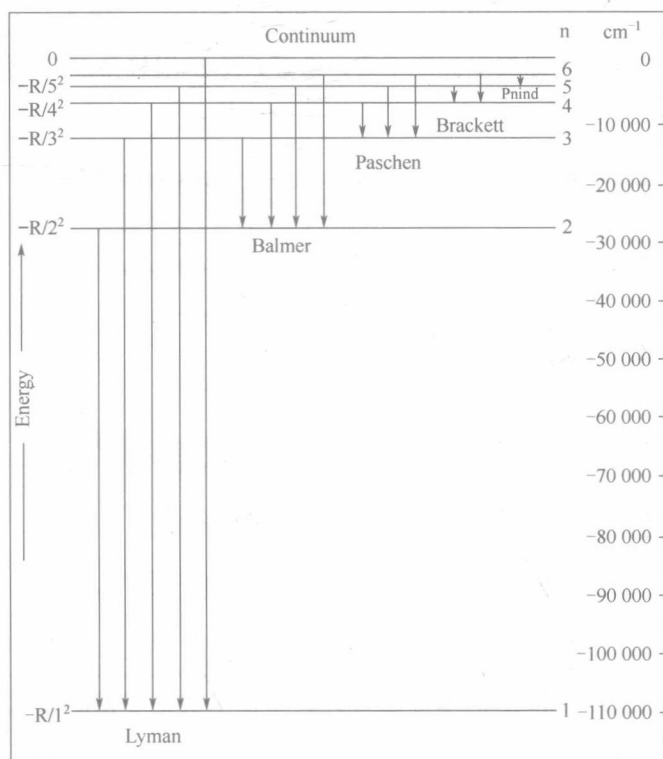


图 1.2 氢原子能级

相对吸收光谱，发射光谱要稍显复杂，将发射光谱进行如下分类： S (Sharp)、 P (Principal)、 D (Diffuse)、 F (Fundamental)。可以用式 (1-3) 表示其他带系：

$$\tilde{\nu} = \tilde{T} - \frac{R_H}{(n - \delta)^2} \quad (1-3)$$

式中， $\tilde{T}$ 是带系的极限频率， R_H 是里德堡常数， n 是整数， δ 是非整数，认为是量子亏损。当然，除了碱金属和氢原子光谱外，其他元素的光谱是非常复杂的。

1.1.2 角动量理论

角动量理论可以很好地解释原子分子光谱^[5]。通过变换，可以把经典的角动量 $L = r \times P$ 变换成量子力学算符：

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \quad (1-4)$$

将笛卡儿坐标变为球极坐标表示后, 算符 $\hat{L}$ 及 $\hat{L}^2$ 用极角 θ 和方位角 ϕ 的位置坐标则可以表示为

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) = i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ \hat{L}_y &= -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) = i\hbar \left(-\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ \hat{L}_z &= -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial z} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \hat{L}^2 &= \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin^2 \phi} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \phi} \frac{\partial}{\partial \phi} \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \end{aligned} \quad (1-5)$$

根据算符对易关系^[6]: $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$, 可以得到

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= i\hbar \hat{L}_z & [\hat{L}_y, \hat{L}_z] &= i\hbar \hat{L}_x & [\hat{L}_z, \hat{L}_x] &= i\hbar \hat{L}_y \\ [\hat{L}^2, \hat{L}_x] &= [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] &= 0 \end{aligned} \quad (1-6)$$

因此, 可以求出 $\hat{L}$ 和 $\hat{L}^2$ 的本征函数。其本征函数是球谐函数 $Y_{LM}(\theta, \phi)$:

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 Y_{LM}(\theta, \phi) &= \hbar^2 L(L+1) Y_{LM}(\theta, \phi) \\ \hat{L}_z Y_{LM}(\theta, \phi) &= \hbar^2 M Y_{LM}(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (1-7)$$

$Y_{LM}(\theta, \phi)$ 可以分离成两个函数的乘积:

$$Y_{LM}(\theta, \phi) = \Theta_{LM}(\theta) \Phi_M(\phi) \quad (1-8)$$

式中, Θ_{LM} 是勒让德函数。

$$\Phi_M(\phi) = \frac{e^{iM\phi}}{\sqrt{2\pi}} \quad (1-9)$$

表 1.1 中给出了 $L \leq 2$ 的球谐函数和通过“Condon-Shortley”的相位变化得到 $L > 2$ 的球谐函数。对于 $\hat{L}^2$ 算符可以理解为算符沿着 z 轴进动的矢量大小为 $\sqrt{L(L+1)}\hbar$, 因此, $\hat{L}_x$ 和 $\hat{L}_y$ 没有定义。 $M\hbar$ 是其进动矢量在轴上的投影, 但是 z 轴相对于实验室坐标是任意选取的。

表 1.1 球谐函数

$$\begin{aligned}
 Y_{0,0}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \\
 Y_{1,0}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \\
 Y_{1,\pm 1}(\theta, \phi) &= \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\theta} \\
 Y_{2,0}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \\
 Y_{2,\pm 1}(\theta, \phi) &= \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\theta} \\
 Y_{2,\pm 2}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\theta} \\
 Y_{L,M}(\theta, \phi) &= (-1)^M \left[\frac{(2L+1)(L-M)!}{4\pi(L+M)!} \right]^{1/2} P_L^M(\cos \theta) e^{im\theta}, M \geq 0 \\
 Y_{L,-M}(\theta, \phi) &= (-1)^M Y_{L,M}^*(\theta, \phi) \\
 P_L^M(x) &= (1-x^2)^{M/2} \frac{d^L}{dx^L} (x^2-1)^L \\
 \text{归一化: } \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} Y_{L,M}^*(\theta, \phi) Y_{L,M} \sin \theta d\theta d\phi &= 1
 \end{aligned}$$

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y \quad (1-10)$$

$$\hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y \quad (1-11)$$

式 (1-10) 和式 (1-11) 为分别命名为升降算符, 该算符作用在 L 固定的球谐函数上会使球谐函数及其本征值增加 1 或减小 1, 如下:

$$\hat{L}_{\pm} Y_{LM}(\theta, \phi) = \hbar \sqrt{L(L+1) - M(M \pm 1)} Y_{LM \pm 1} \quad (1-12)$$

球谐函数也可以用狄拉克形式简单表示为 $|LM\rangle$ 。对于一个给定的 L , 角动量算符作用的球谐函数集合 $\{\int Y_{LM}(\theta, \phi)^* \hat{L}_z \int Y_{LM}(\theta, \phi) d\tau, -L \leq M \leq L\}$ 可以用简单的矩阵表示^[7]。其对应的矩阵元为

$$\langle L'M' | \hat{L}_z | LM \rangle = M \hbar \delta_{L'L} \delta_{M'M} \quad (1-13)$$

对于 $\hat{L}^2$ 算符对应的矩阵元为

$$\langle L'M' | \hat{L}^2 | LM \rangle = L(L+1) \hbar^2 \delta_{L'L} \delta_{M'M} \quad (1-14)$$

升降算符对应的矩阵元为

$$\langle L'M' | \hat{L}_{\pm} | LM \rangle = \hbar \sqrt{L(L+1) - M(M \pm 1)} \delta_{L',L} \delta_{M',M \pm 1} \quad (1-15)$$

但由于升降算法不与测量值对应, 因此, 其可以为非厄密矩阵, 可以由 $\hat{L}_+$ 和 $\hat{L}_-$ 构造 $\hat{L}_x$ 和 $\hat{L}_y$ [8]:

$$\begin{aligned}\hat{L}_x &= (\hat{L}_+ + \hat{L}_-) / 2 \\ \hat{L}_y &= -i(\hat{L}_+ - \hat{L}_-) / 2\end{aligned}\quad (1-16)$$

若 $L=1$, $M=-1, 0, 1$, 可以选取以下 3 个基函数表示笛卡儿坐标的 3 个方向, 例如:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = |1, 1\rangle \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = |1, 0\rangle \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = |1, -1\rangle \quad (1-17)$$

在以上基矢下, $\hat{L}^2$ 、 $\hat{L}_z$ 、 $\hat{L}_+$ 、 $\hat{L}_-$ 、 $\hat{L}_x$ 和 $\hat{L}_y$ 算符的矩阵表示如下:

$$\hat{L}^2 = 2\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1-18)$$

$$\hat{L}_z = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1-19)$$

$$\hat{L}_+ = \sqrt{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1-20)$$

$$\hat{L}_- = \sqrt{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (1-21)$$

$$\hat{L}_x = \frac{\sqrt{2}}{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (1-22)$$

$$\hat{L}_y = \frac{\sqrt{2}}{2}i\hbar \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (1-23)$$