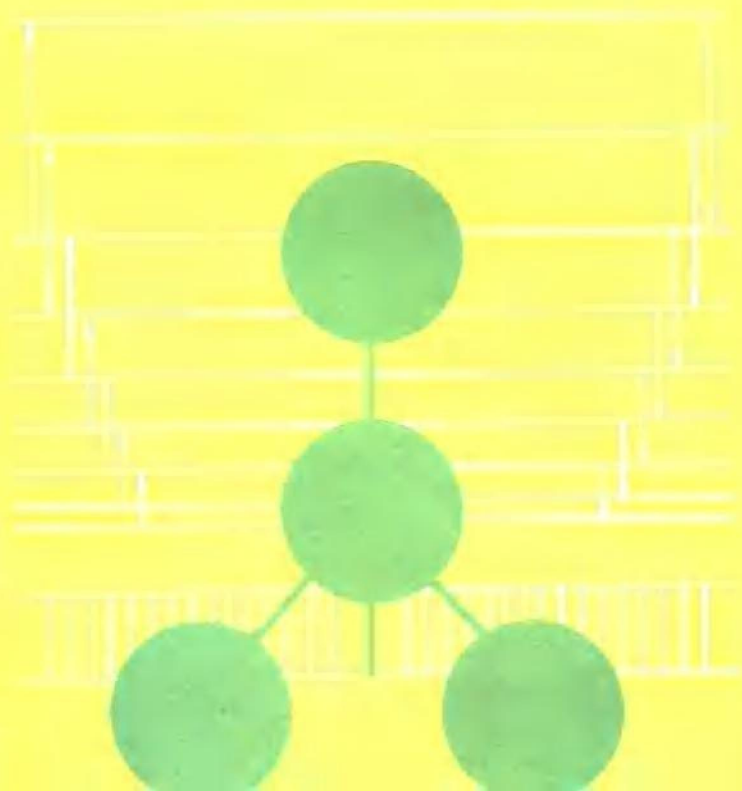
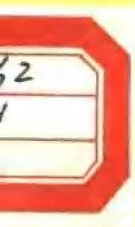


北京大学现代光学教程

原子结构 与原子光谱

郑乐民 徐庚武 编著



北京大学现代光学教程

原子结构与原子光谱

郑乐民 徐庚武 编著

北京大学出版社

内 容 简 介

本书扼要地讲述原子结构与原子光谱理论,内容大体上达到近期发展的水平。全书共七章,第一章是预备知识,第三章介绍用微扰法及拉卡代数法求原子能级的能量及波函数的问题,其后三章分别介绍精细结构、超精细结构、塞曼效应等内容。最后一章讲述量子跃迁理论和跃迁几率的计算,包括光电离问题。书中还介绍了一些有典型意义的具体材料和新的实验方法,附有必要的图表。

本书可作为高等院校光学专业、波谱学专业、应用物理专业研究生《原子光谱》课程的主要参考书,也可供高年级大学生及有关科技人员阅读参考。

原子结构与原子光谱

郑乐民 徐庚武 编著

责任编辑:李采华

*

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

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

*

850×1168 毫米 32 开本 9.625 印张 300 千字

1988 年 12 月第一版 1988 年 12 月第一次印刷

印数: 00001—3,000 册

ISBN 7-301-00284-X/TL·001

定价: 3.60 元

GF55/44

前 言

原子结构与原子光谱学作为一门学科,虽已有几十年的历史,但仍在不断发展中。作为有关物质结构的基本知识与理论,它在物理学、化学的许多分支中起着重要的作用。

国外有关这方面的书籍大致分为两类。一类以阐明物理内容与分析实验事实为主,代表性著作有 K. G. Kuhn 的“原子光谱”等书。另一类以原子结构理论为基本内容,辅以少量实验材料,这些书多为理论物理学家所著,著名的有 E. U. Condon 及 G. H. Shortley 的“原子光谱理论”, J. C. Slater 的“原子结构的量子理论”等。在以上两类书中,近年来都出现了若干内容或方法有所更新的著作。

国内这方面的书籍很少。由于教学上的需要,我们编写了这本书。它可以用作光谱专业、波谱专业、原子分子物理专业以及一般的应用物理专业研究生专业基础课“原子光谱”的主要参考书;也可以作为这些专业高年级本科生以及研究人员的参考材料。我们认为,对于将要在这一领域从事实验研究或应用研究的工作者来说,对近代原子结构理论有一个概要的了解是必要的。因之,本书以原子结构理论为主线,初步介绍了用 Racah 代数研究原子结构的基本方法,但不作深入探讨。另一方面,考虑到近二、三十年来原子光谱学的巨大发展,配合主线也介绍一些有典型意义的具体材料和实验方法。有部分读者在学习原子光谱课程时,量子力学的基础不足,为了适应这部分读者的需要,编写了第一章——量子力学预备知识。

本书付印以前作为讲义,曾在北京大学物理系光学专业、无线

电电子学系波谱及量子电子学专业，以及大连理工大学物理系光学仪器专业的研究生中使用过多次，并做过多次修改。但由于编著水平所限，书中一定会有许多缺点错误，请读者指正。

郑乐民 徐庚武

1987年11月

• 插图 •

目 录

第一章 量子力学预备知识	1
§ 1 氢原子	1
§ 2 求能态的近似方法	7
1. 定态微扰理论(8) 2. 变分法(10)	
§ 3 角动量	13
1. 定义和一般性质(13) 2. 角动量的耦合(16)	
§ 4 矢量耦合系数	19
1. CG 系数与 $3j$ 符号(19) 2. $6j$ 符号(21) 3. $9j$ 符号(26)	
§ 5 不可约张量	27
1. 不可约张量的定义(27) 2. 维格纳-艾卡特定理(30) 3. 某些约化矩阵元之值(35) 4. 不可约张量的乘积(37)	
§ 6 狄喇克方程	44
1. 自由粒子的狄喇克方程(45) 2. 电磁场中运动粒子的狄喇克方程(51)	
3. 自旋角动量(53) 4. 自旋轨道耦合能(57)	
第二章 有心力场近似	60
§ 1 原子单位	60
§ 2 有心力场近似	62
§ 3 自洽场方法.....	64
1. 哈特利自洽场法(64) 2. 哈特利-福克方程(67) 3. HF 方程的解法(69)	
§ 4 相对论修正及相关能	71
第三章 静电非有心力的作用——LS 耦合谱项	75
§ 1 双电子组态多重项能量和波函数	76
1. 微扰法列式(76) 2. sp 组态的能量(78) 3. 矩阵元的计算(81)	
4. sp 组态的波函数(87)	
§ 2 多电子组态	90

1. 矩阵元的一般分析(90)	2. 母项分支模型(93)	3. 等效电子谱项(94)	4. 求谱项的图解法(97)	5. 求能级之例—— p^2s 组态(99)
§ 3	满壳层与平均能量	101		
1.	满壳层(101)	2.	平均能量(103)	
§ 4	LS 谱项的波函数及能量	105		
1.	双电子组态波函数(106)	2.	多电子组态波函数(109)	3. 高位数和母项系数(111)
4.	用拉卡方法求谱项能量(114)			
§ 5	实例	119		
1.	氧原子能级(119)	2.	电离能(123)	3. 等电子系列中的规律性(125)
4.	量子数亏损(128)			
第四章	电子的磁性相互作用——精细结构与耦合类型	131		
§ 1	一价原子能级的精细结构	131		
1.	氢原子能级的精细结构(131)	2.	兰姆线移(135)	3. 碱金属原子能级的精细结构(137)
§ 2	氢原子能级的精细结构	140		
1.	两个电子的磁性相互作用(140)	2.	氢原子 sp 态的精细结构(144)	
§ 3	LS 耦合与 jj 耦合	146		
1.	LS 耦合(148)	2.	jj 耦合(151)	3. J'/I 耦合(159)
§ 4	耦合的一般情况	161		
1.	微扰计算(162)	2.	耦合类型的变化(164)	
§ 5	组态间相互作用	168		
第五章	原子核的影响——超精细结构与同位素移动	172		
§ 1	磁性超精细结构	172		
1.	核磁矩(172)	2.	核磁矩与电子的相互作用(174)	3. 磁性超精细结构分裂(176)
4.	氢原子的磁性超精细结构(178)	5.	碱金属原子的磁性超精细结构(180)	
§ 2	电性超精细结构	183		
1.	电四极作用的经典讨论(183)	2.	相互作用的哈密顿量(186)	3. 电性超精细结构(189)
§ 3	同位素移动	193		
1.	质量移动(193)	2.	场移动(196)	
第六章	外加静磁场、静电场的影响——塞曼效应与斯塔克			

效应.....	200
§ 1 静磁场与原子的相互作用	200
§ 2 有精细结构时的塞曼效应	202
1. 单电子的情况(202) 2. 弱场近似与强场近似(205) 3. g 和定则(208)	
4. 多电子的情况(209)	
§ 3 有超精细结构时的塞曼效应	211
1. 超精细能级的塞曼效应(211) 2. 磁共振, 光泵(光抽运)方法(215)	
3. 实例—— ^{87}Rb 基态 $5^2\text{S}_{1/2}$ 超精细能级间的光磁共振(218)	
§ 4 斯塔克效应	219
1. 静电场对原子能级的影响(219) 2. 线性斯塔克效应(221) 3. 氢的斯塔克效应(222)	
§ 5 能级交叉、强场中的里德伯态	226
1. 能级交叉(226) 2. 能级反交叉(228) 3. 强场中的里德伯态(231)	
第七章 跃迁几率.....	235
§ 1 辐射场与原子的相互作用、跃迁几率	235
1. 辐射场的哈密顿量(235) 2. 辐射场的量子化(239) 3. 跃迁几率(242)	
§ 2 电偶极($E1$)跃迁	247
1. 塞曼谱线的强度、方向分布和偏振(247) 2. ΔJ 跃迁的几率与爱因斯坦系数(251) 3. 谱线强度与强度和定则(255) 4. 振子强度(259) 5. 跃迁几率的计算(262)	
§ 3 磁偶极跃迁和电四极跃迁	264
1. 磁偶极 ($M1$) 跃迁(265) 2. 电四极 ($E2$) 跃迁(268)	
§ 4 光电离	270
1. 光电离问题的列式(270) 2. 氢原子的光电离(273) 3. 自电离能级与光电离(276)	
附录.....	278
1. 变分法基本原理的证明(278) 2. 角动量算符的本征值(279) 3. 二秩张量分解为不可约张量(280) 4. 有关矩阵元的某些性质(281) 5. 氢原子的 ΔE_m , ΔE_d , ΔE_{lr} 的计算(283) 6. 均匀磁化球内的磁感应强度(285)	
7. 振子强度和定则的推导(286)	
附表.....	288

1.3/ 符号数值表(288) 2.6/ 符号数值表(291)

物理常数表.....	295
主要参考书目和主要工具书目.....	296
索引.....	297

第一章 量子力学预备知识

§ 1 氢 原 子

氢原子是最简单的原子。氢原子结构和光谱是历来人们注意研究的对象。其所以如此，一因它的结构简单，可以精确计算，便于理论与实验比较；二因它是研究复杂原子结构的基础。本节主要回顾用初等量子力学处理所得的结果。本章第六节介绍狄喇克关于氢原子的理论。在其它章节中，还将进一步讨论它的若干精细的结构问题。

氢原子(包括类氢离子,下同)的薛定谔方程为

$$H\psi = E\psi, \quad (1.1.1)$$

式中

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + U = \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}, \quad (1.1.2)$$

$\mathbf{p}^2/2\mu$ 是质心坐标系中电子的动能, U 是势能. 对 H 原子, $Z = 1$; 对 He^+ (HeII), $Z = 2$, 等等.

用球坐标系表示,

$$\begin{aligned} H = & -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right. \\ & \left. + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] + U = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \\ & + \frac{l^2}{2\mu r^2} + U = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{l^2}{2\mu r^2} + U, \end{aligned} \quad (1.1.3)$$

其中 l 是角动量算符,

$$l^2 = - \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \hbar^2. \quad (1.1.4)$$

由(1.1.3)式可知,哈密顿量中的动能分为两部分,一是 $P_r^2/2\mu$, 这是电子径向运动的动能;二是 $l^2/2\mu r^2$, 这是角向运动的动能,此动能与角动量相联系。

用分离变量法求解方程(1.1.1). 设

$$\Psi = R(r)Y(\theta, \phi) = \frac{1}{r} P(r)Y(\theta, \phi),$$

得到

$$\frac{d^2 P(r)}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - U)P(r) = \frac{l(l+1)\hbar^2}{r^2} P(r)$$

和

$$l^2 Y(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y(\theta, \phi).$$

式中 $l(l+1)\hbar^2$ 是算符 l^2 的本征值, l 是轨道量子数, $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 是球谐函数. 径向波函数则由解 $P(r)$ 的二阶微分方程式得出. 需要指出, 这个方法不仅适用于氢原子, 任何复杂的原子, 只要电子所受的力场可以用有心力场表示, 其薛定谔方程都可以分离变量. 结果是, 它们的波函数中与角度有关的部分均具有相同的形式 $Y(\theta, \phi)$, 而径向波函数则视 $U(r)$ 的性质而不同。

氢原子薛定谔方程的解如下:

$$E_n = - \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2}, \quad (1.1.5)$$

$$\Psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) = \frac{1}{r} P_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (1.1.6)$$

对于一定的 n , $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$; $m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$.

先讨论能量. 不考虑相对论效应和电子自旋时, 氢原子能量只与主量子数 n 有关, 不同 l 的能级是简并的. 在光谱学中, 常用“光谱项”的项值 T 这一物理量,

$$T_n = \frac{|E_n|}{\hbar c} = R \frac{Z^2}{n^2} \quad (\text{cm}^{-1}), \quad (1.1.7)$$

式中 $R = 2\pi^2 \mu e^4 / \hbar^3 c$ 是里德伯常数。由于不同原子的折合质量略有差别，相应的里德伯常数也不同，一般都使用核质量为无穷大时的值

$$R_\infty = \frac{2\pi^2 m e^4}{\hbar^3 c}. \quad (1.1.8)$$

这是物理学中的一个重要常数，目前它的最精确的实验值是由氢原子激光光谱实验中求出的，精度在 10^{-9} 以上。

再讨论波函数。径向波函数是

$$R_{nl}(r) = \sqrt{\frac{(n-l-1)! Z}{n^2 [(n+l)!]^3 a_0}} \cdot \frac{1}{r} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)^{l+1} e^{-Zr/na_0} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right). \quad (1.1.9)$$

式中 $L_{n+l}^{2l+1}(x)$ 是拉盖尔多项式， $a_0 = \hbar^2 / m e^2$ 是玻尔第一半径。波函数有正交归一化关系

$$\int_0^\infty R_{n'l}^*(r) R_{nl}(r) r^2 dr = \delta_{nn'}. \quad (1.1.10)$$

表 1.1.1 氢原子 $R_{nl}(r)$

n	l	$R_{nl}(r)$
1	0	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2e^{-Zr/a_0}$
2	0	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$
2	1	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{6}} \cdot \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0}$
3	0	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{2}{3\sqrt{3}} \left[1 - \frac{2Zr}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right] e^{-Zr/3a_0}$
3	1	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{8}{27\sqrt{6}} \cdot \frac{Zr}{a_0} \left(1 - \frac{Zr}{6a_0}\right) e^{-Zr/3a_0}$
3'	2	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{4}{81\sqrt{30}} \cdot \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0}$

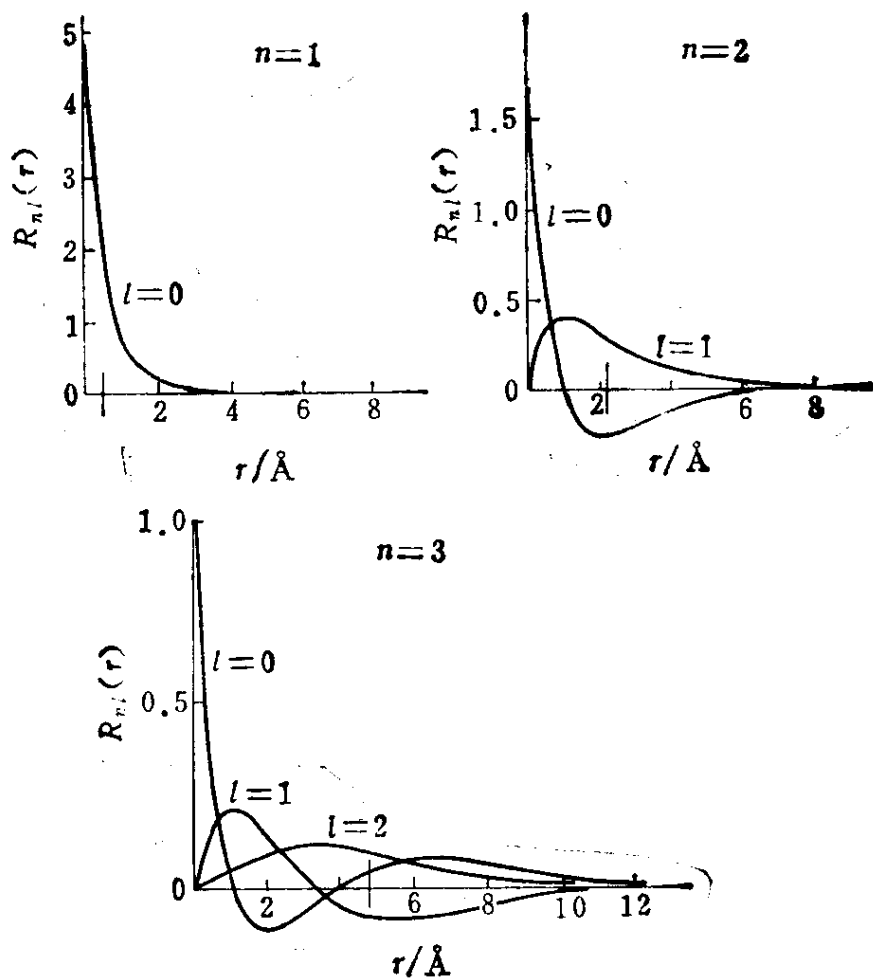


图 1.1.1 氢原子 $R_{n,l}(r)$ 值(纵坐标为相对值，横轴上的竖线表示平均半径的位置)

最低几个能级的径向波函数见上页表 1.1.1. $n = 1, 2$ 时 $R_{n,l}(r)$ 的图见图 1.1.1. 又 $P^2 = r^2 R^2$ 是在半径为 r 到 $r + dr$ 的球壳内发现电子的几率. 对 $n = 1, 2$ 的态, 它的分布见图 1.1.2. 从这种图上更容易看出电荷密度径向分布的情况.

值得指出的是, 对于 s 态 ($l = 0$), 在 $r = 0$ 处 $R_{n,l}(0) \neq 0$, 即在原子核处仍有电子电荷的分布. 这样, 电子与原子核间就有某种相互作用, 引起能级的细微变化(详见第五章).

r 的各次方的平均值在今后的计算中很有用处, 它们的定义

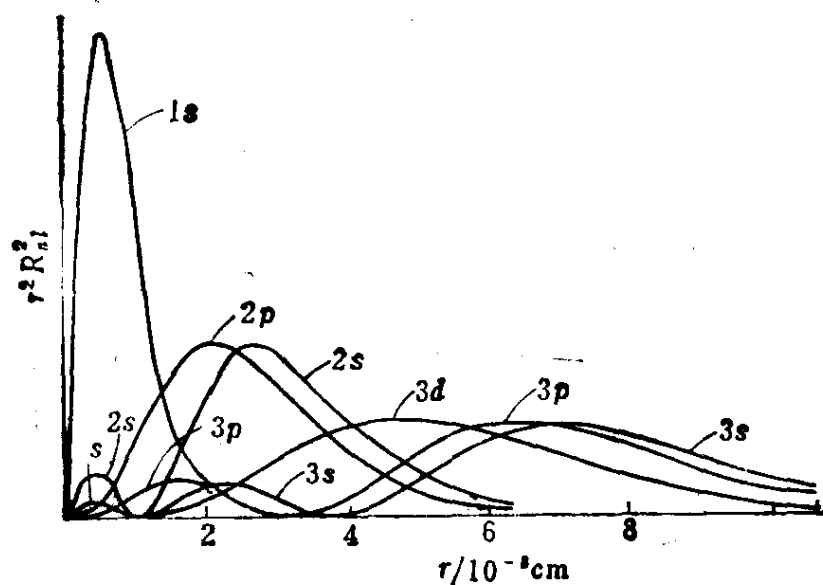


图 1.1.2 氢原子 $r^2 R^2$ 随 r 的变化

是

$$\bar{r}^k = \int_0^\infty r^k R_{nl}^2(r) r^2 dr.$$

部分结果见表 1.1.2. 从表中可以看到, 电子轨道的平均半径 $\bar{r}$ 大体上与 n^2 成正比, 因此在高激发态时电子与核之间的平均距离迅速增大; 此外, 同一主量子数 n 中, l 愈小则 $\bar{r}$ 愈大, 相当于玻尔理

表 1.1.2 $\bar{r}^k$ 的公式

k	$\bar{r}^k$
1	$\frac{a_0}{2Z} [3n^2 - l(l+1)]$
2	$\frac{a_0^2}{Z^2} \cdot \frac{n^2}{2} [5n^2 + 1 - 3l(l+1)]$
-1	$\frac{Z}{a_0} \cdot \frac{1}{n^2}$
-2	$\frac{Z^2}{a_0^2} \cdot \frac{1}{n^3(l+1/2)}$
-3	$\frac{Z^3}{a_0^3} \cdot \frac{1}{n^3(l+1)(l+1/2)l}$

论中更扁长的轨道。

波函数中与角度有关的部分是球谐函数

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \times P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\phi}, \tag{1.1.11}$$

$P_l^{|m|}(\cos\theta)$ 是缔合勒让德多项式。正交归一化关系是

$$\iint Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\theta, \phi) \sin\theta d\theta d\phi = \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \tag{1.1.12}$$

部分球谐函数见表 1.1.3, $[P_l^{|m|}(\cos\theta)]^2$ 的空间分布见图 1.1.3, 除了 s 态 ($l=0$) 电荷分布是球对称的(图中未画出)以外, 其它态都有特定的空间角分布。这种分布与原子之间形成化学键的方

表 1.1.3 部分 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 表示式

l	m	$Y_{lm}(\theta, \phi)$
0	0	$\sqrt{1/4\pi}$
1	0	$\sqrt{3/4\pi}\cos\theta$
1	± 1	$\mp \sqrt{3/8\pi}\sin\theta e^{\pm i\phi}$
2	0	$\sqrt{5/16\pi}(3\cos^2\theta - 1)$
2	± 1	$\mp \sqrt{15/8\pi}\cos\theta\sin\theta e^{\pm i\phi}$
2	± 2	$\sqrt{15/32\pi}\sin^2\theta e^{\pm 2i\phi}$

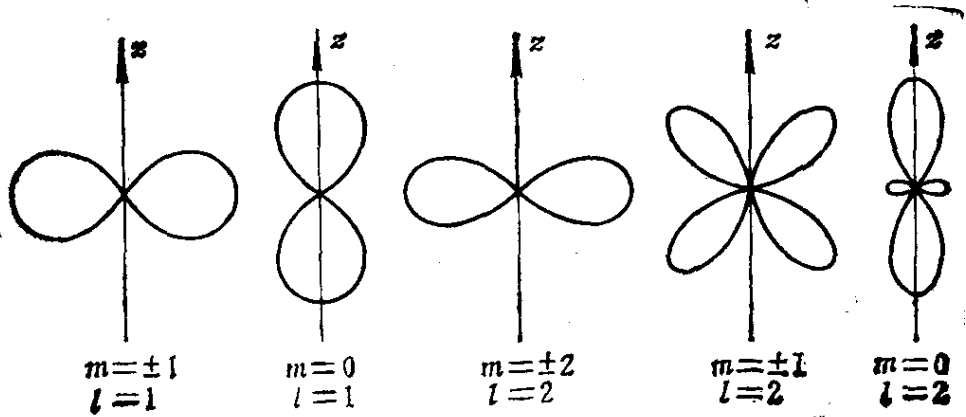


图 1.1.3 $[P_l^{|m|}(\cos\theta)]^2$ 空间分布图

向性质有密切关系。

能态(波函数)还有一个重要特性——宇称。宇称反映了波函数空间反演的对称性。设 I 是宇称算符或反演算符，它作用于波函数时，使波函数中的 $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ ，即

$$I\psi(\mathbf{r}) = \psi(-\mathbf{r}). \quad (1.1.13)$$

用球坐标表示为

$$I\psi(r, \theta, \phi) = \psi(r, \pi - \theta, \pi + \phi).$$

(1.1.13) 式再作用以 I ，得到

$$I^2\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}),$$

即任何波函数都是 I^2 的本征函数，而且本征值只有 1。再看 I 的本征方程 $I\psi = \varepsilon\psi$ ，显然有

$$I^2\psi = \varepsilon I\psi = \varepsilon^2\psi.$$

但由于 $I^2\psi = \psi$ ，所以 $\varepsilon = \pm 1$ ，即 I 的本征值为 $+1$ 或 -1 。如果

$$I\psi_1 = +\psi_1 \quad \text{即} \quad \psi_1(-\mathbf{r}) = \psi_1(\mathbf{r}),$$

则称 ψ_1 具有偶宇称(或宇称为正)。如果

$$I\psi_2 = -\psi_2 \quad \text{即} \quad \psi_2(-\mathbf{r}) = -\psi_2(\mathbf{r}),$$

则称 ψ_2 具有奇宇称(或宇称为负)。

由球谐函数的性质可以知道，当 l 为奇数时，反演后函数变号，相应的能态为奇宇称；当 l 为偶数时，则为偶宇称。在氢原子的初等理论中，由于 n 相同而 l 不同的能级简并，所以宇称性质不明显。

多电子时，能态宇称由 $\sum l_i$ 为奇或偶来决定。

§ 2 求能态的近似方法

在用量子力学研究原子结构的时候，除了氢原子以外，对任何

其它原子,都需要用近似方法. 本书中用到的方法有两种,定态微扰法和变分法. 本节先介绍这些方法.

1. 定态微扰理论

定态微扰理论,在一般的量子力学书籍中都有较详尽的论述. 这里略述其要点.

可以用定态微扰理论来处理问题的前提,首先是哈密顿算符不显含时间 t ,即体系受到外界的微扰是与时间无关的. 其次,哈密顿算符可以分为两部分,

$$H = H_0 + H',$$

其中 H_0 是体系不受外界微扰时的哈密顿算符,它的本征方程是能够求解的,并已知

$$H_0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0. \quad (1.2.1)$$

H' 是微扰算符,它的作用远小于 H_0 . 具体说,应该有下列条件:

$$\left| \frac{H'_{nk}}{E_n^0 - E_k^0} \right| \ll 1, \quad n \neq k. \quad (1.2.2)$$

在这种情况下,虽然 $H\psi = E\psi$ 不能精确解出,但能通过 $\{E_n^0\}$ 和 $\{\psi_n^0\}$ 给出 E 和 ψ 的近似表示式,这就是定态微扰的方法.

应用微扰法进行计算,分为能级无简并和有简并两种情况.

无简并情况. 对应一个 E_k^0 只有一个态 ψ_k^0 . 经过理论分析,得出以下结果:

$$\text{零级近似能量} \quad E^0 = E_k^0, \quad (1.2.3)$$

$$\text{零级近似波函数} \quad \psi^0 = \psi_k^0; \quad (1.2.4)$$

$$\text{一级近似能量} \quad E^{(1)} = E_k^0 + \int \psi_k^{0*} H' \psi_k^0 d\tau = E_k^0 + H'_{kk},$$

$$\text{或以修正值表示为} \quad \Delta E^{(1)} = H'_{kk}, \quad (1.2.5)$$