



## 本章目录

- § 28.1 角动量本征值问题
- § 28.2 氢原子的量子力学处理
- § 28.3 电子自旋与\*自旋轨道耦合
- § 28.4 微观粒子的不可分辨性，泡利不相容原理
- △ § 28.5 各种原子核外电子的排布
- § 28.6 关于量子力学的小结（补充）
- \* § 28.7 X射线
- § 28.8 激光
- \* § 28.9 分子光谱简介

2

### § 28.1 角动量本征值问题

#### 一、角动量算符

$$\hat{\vec{L}} = \vec{r} \times \hat{\vec{p}} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ \hat{p}_x & \hat{p}_y & \hat{p}_z \end{vmatrix} = \vec{i} \hat{L}_x + \vec{j} \hat{L}_y + \vec{k} \hat{L}_z$$

$$\hat{L}_x = y\hat{p}_z - z\hat{p}_y = -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$\hat{L}_y = z\hat{p}_x - x\hat{p}_z = -i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

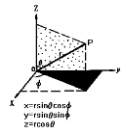
$$\hat{L}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

3

更方便的是转入球坐标  $(r, \theta, \varphi)$

$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi, \quad z = r \cos \theta,$$

$$\begin{cases} \hat{L}_x = i\hbar \left( \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \hat{L}_y = -i\hbar \left( \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad \text{只与}\varphi\text{有关} \end{cases}$$



$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad \text{与}r\text{无关}$$

4

#### ◆ 转动状态的描述

$\{\hat{L}^2, \hat{L}_z\}$  描述转动状态

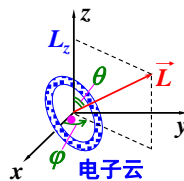
#### (1) 角动量平方算符

— 代表角动量大小

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$

#### (2) 角动量在 $z$ 轴投影 — 代表角动量取向

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$



5

#### 二、 $\hat{L}_z$ 的本征值问题

$$\hat{L}_z \Phi = L_z \Phi$$

$$-i\hbar \frac{d}{d\varphi} \Phi(\varphi) = L_z \Phi(\varphi) \quad \frac{d\Phi(\varphi)}{d\varphi} = \frac{i}{\hbar} L_z \Phi$$

$$\text{通解 } \Phi(\varphi) = A e^{\frac{i}{\hbar} L_z \varphi}$$

下面用波函数所满足的条件，定特解

6

$\Phi(\varphi)$ 应该单值(周期性边界条件):

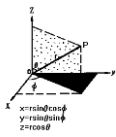
$$e^{\frac{i}{\hbar}L_z\varphi} = e^{\frac{i}{\hbar}L_z(\varphi+2\pi)} = e^{\frac{i}{\hbar}L_z\varphi} \cdot e^{\frac{i}{\hbar}L_z \cdot 2\pi}$$

$$e^{\frac{i}{\hbar}L_z \cdot 2\pi} = 1 \rightarrow \frac{2\pi L_z}{\hbar} = m \cdot 2\pi$$

本征值:  $L_z = m\hbar \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

本征波函数:  $\Phi(\varphi) = A e^{im\varphi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$

归一化因子

$$\int_0^{2\pi} |\Phi|^2 d\varphi = 1, \quad A^2 2\pi = 1$$


7

本征值:  $L_z = m\hbar \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

本征波函数:  $\Phi(\varphi) = A e^{im\varphi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$

体系角动量在  $z$  轴方向的投影 — 代表角动量取向

角动量的空间取向是量化的 空间量子化

$m$  称为磁量子数

轨道磁矩  $\mu_z = -\mu_B m$

$\mu_B$  玻尔磁子

问题: 哪个是  $z$  轴? 探测空间某方向的角动量, 可能值?

8

问题: 探测空间某方向的角动量, 可能值?

同时另外两个方向的角动量?

不确定关系:  $\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$

存在不确定关系的一对物理量互称共轭物理量

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$L_z$  对应的共轭量是空间变量  $\varphi$ ,  $\Delta L_z \cdot \Delta \varphi \geq \frac{\hbar}{2}$

9

问题: 探测空间某方向的角动量, 可能值? 同时另外两个方向的角动量?

$L_z = m\hbar$

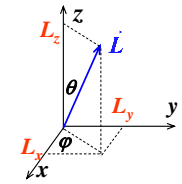
对确定的  $m$  值,  $L_z$  是确定的,

$L_x$  和  $L_y$  就 完全不确定了。

$$\Delta L_z \cdot \Delta \varphi \geq \frac{\hbar}{2}$$

$L_z$  确定  $\rightarrow \Delta L_z = 0 \rightarrow \Delta \varphi = \infty$

$\rightarrow \varphi$  完全不确定  $\rightarrow L_x$  和  $L_y$  完全不确定



10

## 二、 $\hat{L}^2$ 的本征值问题

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$

设  $Y(\theta, \varphi)$  是  $\hat{L}^2$  的本征函数, 则  $\hat{L}^2$  的本征方程为

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = L^2 Y(\theta, \varphi) \quad \{\hat{L}^2, \hat{L}_z\} \text{ 描述转动状态}$$

根据量子力学理论,

$\{\hat{L}^2, \hat{L}_z\}$  有共同本征函数系

设  $Y(\theta, \varphi)$  是  $\{\hat{L}^2, \hat{L}_z\}$  的共同本征函数,

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

11

设  $Y(\theta, \varphi)$  是  $\{\hat{L}^2, \hat{L}_z\}$  的共同本征函数,

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = L^2 Y(\theta, \varphi) \quad \hat{L}_z Y = L_z Y$$

$$\hat{L}_z \Phi = L_z \Phi \quad \Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad \hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

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

$Y(\theta, \varphi)$  自然是  $\hat{L}_z$  本征波函数

$$\hat{L}_z Y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} (\Theta \Phi) = \Theta (-i\hbar \frac{d\Phi}{d\varphi}) = \Theta m \hbar \Phi = (m\hbar) Y$$

12

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$

$Y(\theta, \varphi) = \Theta \Phi$  代入本征方程  $\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = L^2 Y(\theta, \varphi)$

$$-\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right] \Phi - \left[ \frac{\hbar^2}{\sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} \right] \Theta = L^2 \Theta \Phi$$

$\Phi$  是  $\hat{L}_z$  本征波函数

$$\left. \begin{array}{l} \frac{d\Phi}{d\varphi} = m\Phi \rightarrow \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = m \frac{d\Phi}{d\varphi} \\ -i\hbar \frac{d\Phi}{d\varphi} = m\hbar \Phi \end{array} \right\} \rightarrow \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = -m^2 \Phi$$

13

$$-\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \right] \Phi - \left[ \frac{\hbar^2}{\sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} \right] \Theta = L^2 \Theta \Phi$$

$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = -m^2 \Phi$  代入此方程，整理

可得到  $\Theta(\theta)$  的方程

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

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad L_z = m\hbar$$

14

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

解此方程得到

$\hat{L}^2$  的本征值谱:  $L^2 = l(l+1)\hbar^2$ ,

$l = 0, 1, 2, 3, \dots$ ,  $l$ : 角量子数 (轨道量子数)

$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$   $m$ : 磁量子数

$\Theta(\theta) = BP_l^m(\cos \theta)$

$P_l^m(\cos \theta)$  称为连带的勒让德函数

15

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = L^2 Y(\theta, \varphi) \quad Y(\theta, \varphi) = \Theta \Phi$$

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad \Theta(\theta) = BP_l^m(\cos \theta)$$

$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = C_{l,m} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}$  — 球谐函数

其中  $C_{l,m}$  是归一化常数,  $C_{l,m} = \sqrt{\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \cdot \frac{2l+1}{4\pi}}$

$Y_{lm}(\theta, \varphi)$  是  $\hat{L}^2$  和  $\hat{L}_z$  的共同本征波函数

16

$Y_{lm}(\theta, \varphi)$  是  $\hat{L}^2$  和  $\hat{L}_z$  的共同本征波函数

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$\hat{L}_z Y_{lm}(\theta, \varphi) = m\hbar Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots; m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$$

$\hat{L}^2$  的本征值谱:  $L^2 = l(l+1)\hbar^2$ ,

$\hat{L}_z$  的本征值谱:  $L_z = m\hbar$

角动量大小及空间取向都是量子化的!

17

(1) 角动量平方 — 代表角动量大小

总结

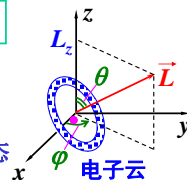
(2) 角动量在  $z$  轴投影 — 代表角动量取向

$\hat{L}^2$  的本征值谱:  $L^2 = l(l+1)\hbar^2$ ,

$\hat{L}_z$  的本征值谱:  $L_z = m\hbar$

$\{\hat{L}^2, \hat{L}_z\}$  可以描述电子的转动状态

量子数  $\{l, m\}$  可以完全确定电子的转动状态



18

### ◆ 简并-简并态-简并度

对应于力学量  $\hat{F}$  某一本征值，有多个独立本征波函数(本征态)，则该力学量是简并的，同一本征值的各状态称简并态。独立本征波函数的个数，即简并度。

$Y_{lm}(\theta, \varphi)$  是  $\hat{L}^2$  和  $\hat{L}_z$  的共同本征波函数

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2, \quad L_z = m\hbar$$

$$l = 0, 1, 2, \dots; m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$$

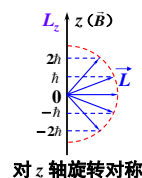
$\hat{L}^2$  本征值的简并度是  $(2l+1)$

19

例如:  $l = 2, m = 0, \pm 1, \pm 2$

$$L = \sqrt{2(2+1)}\hbar = \sqrt{6}\hbar$$

$$L_z = 0, \pm\hbar, \pm 2\hbar$$



$L = \sqrt{6}\hbar$  有五种可能的取向(状态)。

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = C_{l,m} P_l^m(\cos\theta) e^{im\varphi}$$

$L = \sqrt{6}\hbar$  是五重简并的

$$Y_{2,0}(\theta, \varphi), Y_{2,1}(\theta, \varphi), Y_{2,-1}(\theta, \varphi), Y_{2,2}(\theta, \varphi), Y_{2,-2}(\theta, \varphi)$$

20

### ◆ 球谐函数的具体形式

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = C_{l,m} P_l^m(\cos\theta) e^{im\varphi}$$

当  $l=0, 1, 2$  时的球谐函数:

$$\begin{aligned} Y_{00} &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}} & Y_{20} &= \sqrt{\frac{5}{15\pi}} (3\cos^2\theta - 1) \\ Y_{10} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta & Y_{2\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta e^{\pm i\varphi} \\ Y_{1\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\varphi} & Y_{2\pm 2} &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi} \end{aligned}$$

$$l = 0, 1, 2, \dots; m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$$

21

### § 28.2 氢原子的量子力学处理

#### 一. 氢原子光谱的实验规律

氢原子的可见光光谱(发射光谱):



6562.8Å 红      4861.3Å 蓝      4340.5Å 紫

1853年瑞典人埃格斯特朗 (A.J. Ångström)

测得氢可见光光谱的红线, Å 即由此得来。

到1885年, 观测到的氢原子光谱线已有14条。

22

巴耳末(J.J. Balmer)分析这些谱线后, 得到

经验公式: 波数  $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{4}{B} \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ ,  $n = 3, 4, 5, \dots$

$$B = 3645.6\text{Å} \quad (\text{经验常数})$$

1889年, 里德伯 (J.R. Rydberg) 提出普遍方程:

$$\text{波数 } \tilde{\nu} = R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \quad \text{—— 里德伯方程}$$

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad n' = n+1, n+2, n+3, \dots$$

$$R = 4/B \quad \text{—— 里德伯常数}$$

$$R = 1.0973731568549 \times 10^7 \text{m}^{-1} \quad (\text{现代值})$$

23

后来发现在紫外和红外区还有其他谱线系。

氢光谱各谱线系与  $n$  的关系:

$$\tilde{\nu} = R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \quad \left. \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\} n'$$

赖曼系 (紫外区),  $n = 1$ ; (1914)

巴耳末系 (可见光),  $n = 2$ ; (1885)

帕邢系 (红外区),  $n = 3$ ; (1908)

布喇开系 (红外区),  $n = 4$ ; (1922)

普芳德系 (红外区),  $n = 5$ ; (1924)

24

## 二. 对玻尔氢原子理论的回顾



1913年2月，玻尔从好友那里得知了氢原子光谱的经验公式，他立即获得了他理论“七巧板中的最后一块”。正如他后来常说的：

“我一看到巴耳末公式，整个问题对我来说就全部清楚了。”

——引自玻尔的“二月转变”

由里德伯方程  $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2})$ ，双方乘  $hc$  得  $h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hcR(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2})$ ，此式右端应为能量差。

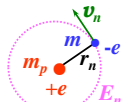
25

## 玻尔氢原子理论（1913）：

1. 定态条件：电子绕核作圆周运动，有确定的能量（不辐射能量）。— 经典轨道+定态

2. 频率条件： $E_i$   $E_f$   $\nu = \frac{E_i - E_f}{h}$

3. 量子化条件： $L_n = m v_n r_n = n\hbar$   
 $n = 1, 2, 3 \dots$



$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n^2} = m \frac{v_n^2}{r_n} \quad (\text{牛顿第二定律})$$

26

解得轨道半径： $r_n = n^2 r_1$ ，

$$r_1 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} = 5.29 \times 10^{-11} \text{ m} \quad \text{— 玻尔半径}$$

能量： $E_n = \frac{1}{n^2} E_1$ ，

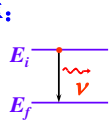
$$E_1 = -\frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \approx -13.6 \text{ eV}$$

玻尔理论可对氢原子光谱做出说明：

电子从  $E_i$  跃迁到  $E_f$  ( $E_i > E_f$ ) 时发射光子，

27

频率：



$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h} = \frac{E_1}{h} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$= \frac{me^4 / h}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

里德伯公式：（把  $n_f$  换成  $n$ ， $n_i$  换成  $n'$ ）

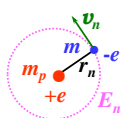
$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \rightarrow \nu = Rc \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

二者比较规律一致，且定出：

$$R = \frac{me^4 / hc}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \quad \text{与实验值一致。}$$

28

当电子在量子数为  $n$  的轨道上运动时，原子系统的总能量  $E_n$  等于电子的动能  $E_{nk}$  和势能  $E_{np}$  的代数和，



$$E_n = E_{nk} + E_{np} \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

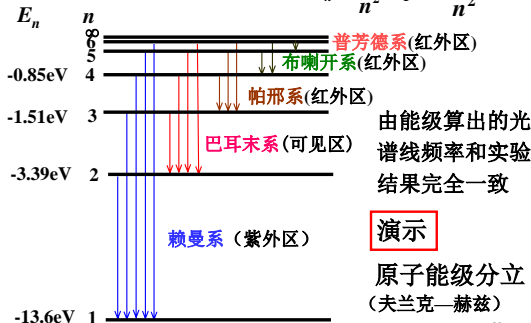
$$E_{nk} = \frac{1}{2} m v_n^2, \quad E_{np} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n}$$

$$\frac{1}{2} m v_n^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_n} \quad (\text{由前述“牛二”律})$$

$$\text{因而 } E_n = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_n} = -\frac{1}{n^2} \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_1} = \frac{1}{n^2} E_1$$

29

氢原子能级和能级跃迁图： $E_n = \frac{1}{n^2} E_1 = \frac{-13.6}{n^2} \text{ eV}$



30

玻尔理论发展的基础:

普朗克、爱因斯坦量子化  
卢瑟福的原子核式模型  
光谱实验给出的光谱公式

→ 玻尔理论  
(假设、直觉)

玻尔理论很好地解释了氢原子光谱的波长。

但是,不能说明氢原子光谱线的强度和复杂原子的光谱结构(即便是类H离子和He)。

类H离子:原子核外只有一个电子的离子。

31

对玻尔理论的评价:

1. 提出了原子能量量子化。这是创造性地把量子概念用到了原子结构模型。
2. 定态假设和角动量量子化条件都是对的,但是硬加上去的。
3. 频率条件完全正确,一直沿用至今。
4. 是半经典理论,仍保留了“轨道”概念。

32

玻尔理论在人们认识原子结构的进程中有很大的贡献 — 1922年玻尔获诺贝尔物理奖。



玻尔正在讲解  
他的互补原理



玻尔(左)和  
海森伯(中)及  
泡利(右)在一起

33

哥本哈根学派

在玻尔研究所里学术空气很浓,这是玻尔演讲后与踊跃的听众讨论问题。玻尔婉拒了卢瑟福和普朗克的邀请,留在丹麦工作。他常引用安徒生的诗句:  
“丹麦是我出生的地方,  
是我的故乡,  
这里就是我心里的世界  
开始的地方。”



34

玻尔和他的孩子们



照片中右面第一个孩子—Aage.Bohr后来从事核物理的研究,因对原子核理论的杰出贡献,于1975年获诺贝尔奖。

35

三、氢原子的量子力学处理(一)

1. 氢原子的能级和本征波函数

质子的质量比电子的质量大的多,在氢原子中可近似认为质子静止而电子运动,因此电子的能量就代表整个氢原子的能量。电子受质子的库仑力作用,势能函数为

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

36

在以质子的位置为原点的直角坐标系中，  
电子的能量本征方程为

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(\vec{r}) \quad U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \mu: \text{电子的质量}$$

球坐标系中：拉普拉斯算符

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

37

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

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

$$\therefore \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{L}^2}{r^2 \hbar^2} \right] + U(r)$$

38

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{L}^2}{r^2 \hbar^2} \right] + U(r)$$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} \psi = E\psi$$

根据量子力学算符的对易关系可知

$\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z\}$  有共同本征函数系

$\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z\}$  构成了一组力学量完全集，  
描述H原子系统的状态。

39

设  $\psi$  是  $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z\}$  的共同本征函数，

$$\hat{L}^2\psi = L^2\psi \quad \hat{L}_z\psi = L_z\psi \quad \hat{H}\psi = E\psi$$

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = L^2 Y(\theta, \varphi) \quad \hat{L}_z Y = L_z Y$$

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = C_{l,m} P_l^m(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad \text{— 球谐函数}$$

$$\Psi = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$\Psi$  自然是  $\{\hat{L}^2, \hat{L}_z\}$  本征波函数

课后：自己证明

40

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} \psi = E\psi$$

$$\Psi = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad \hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

代入，整理，得方程：

$$\hat{L}^2 \Psi = [l(l+1)\hbar^2] \Psi$$

$$\left( \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - l(l+1) \right) R(r) = 0$$

— 径向方程，可解出能量本征值  $E_n$  和  $R_n(r)$ 。

41

解方程得氢原子的能级和本征波函数

$$\text{能级: } E_n = -\frac{\mu e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} = -13.6 \frac{1}{n^2} \text{ (eV)}$$

与实验结果完全符合(和玻尔氢原子理论的结果一致)!

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

本征波函数：

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$$

球谐函数

$n$  — 主量子数  $l$  — 角量子数  $m$  — 磁量子数

42

当  $n=1,2,3$  时的  $R_{nl}$  :

$$R_{10} = \frac{2}{a^{3/2}} e^{-r/a} \quad R_{30} = \frac{2}{3\sqrt{3}a^{3/2}} \left( 1 - \frac{2r}{3a} + \frac{2}{27} \left( \frac{r}{a} \right)^2 \right) e^{-r/3a}$$

$$R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2}a^{3/2}} \left( 1 - \frac{r}{2a} \right) e^{-r/2a} \quad R_{31} = \frac{8}{27\sqrt{6}a^{3/2}} \left( 1 - \frac{r}{6a} \right) e^{-r/3a}$$

$$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}a^{3/2}} \frac{r}{a} e^{-r/2a} \quad R_{32} = \frac{4}{81\sqrt{30}a^{3/2}} \left( \frac{r}{a} \right)^2 e^{-r/3a}$$

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} \approx 0.05\text{nm}$$

称为玻尔半径

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ l &= 0, 1, 2, \dots, n-1 \\ m &= -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l \end{aligned}$$

43

讨论

1)  $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z\}$  共同本征态波函数

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$\hat{H}\Psi_{nlm} = E_n\Psi_{nlm}$$

$$\hat{L}^2\Psi_{nlm} = l(l+1)\hbar^2\Psi_{nlm}$$

$$\hat{L}_z\Psi_{nlm} = m\hbar\Psi_{nlm}$$

44

2) 能级简并度

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$$

$$\hat{H}\Psi_{nlm} = E_n\Psi_{nlm}$$

$$\hat{L}^2\Psi_{nlm} = l(l+1)\hbar^2\Psi_{nlm}$$

$$\hat{L}_z\Psi_{nlm} = m\hbar\Psi_{nlm}$$

$$E_n = -13.6 \frac{1}{n^2} (\text{eV})$$

对于给定能级  $E_n$  (即给定主量子数  $n$ )

有  $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$  个波函数(状态)

$E_n$  的简并度:  $n^2$   $E_n$  有  $n^2$  个简并态

(未考虑电子自旋)

45

一条能级对应于电子的  $n^2$  个状态

每个状态用量子数  $n, l, m$  描述

能量只和主量子数有关 (对氢原子说)

(未考虑电子自旋)

46

氢原子能级说明

$$\text{能级: } E_n = -13.6 \frac{1}{n^2} (\text{eV}), \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(\vec{r}) \quad U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

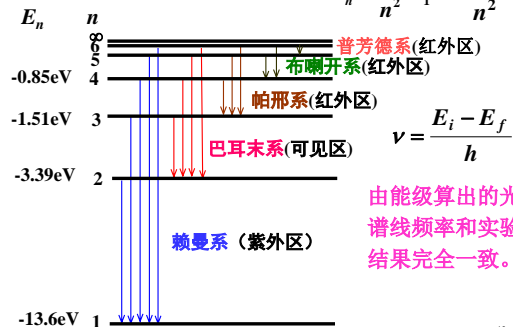
只考虑了库仑相互作用 (最主要)。考虑到电子的自旋与轨道的磁相互作用 (L-S 耦合), 以及相对论效应, 能量还与  $l$  等因素有关, 基本上每个能级都要分裂成几个差距很小的能级(能级简并解除), 称为能级的精细结构。

目前: 氢原子只考虑了库仑相互作用。

47

3) 氢原子能级和能级跃迁图:

$$E_n = \frac{1}{n^2} E_1 = \frac{-13.6}{n^2} \text{eV}$$



由能级算出的光谱线频率和实验结果完全一致。

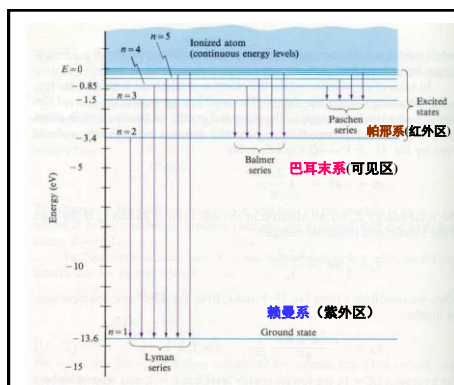
48



用薛定谔方程求解氢原子中电子的能级和本征波函数，是量子力学创立初期**最令人信服**的成就。

量子力学关于氢原子的理论经受了实践的检验  
——氢原子光谱

49



氢原子光谱系与相应的能级跃迁

50

#### 4) 量子数小结

能量、角动量大小及其取向：量子化

##### (1) 主量子数

$n=1, 2, 3, \dots$  决定能量  $E_n = -13.6 \frac{1}{n^2} \text{ eV}$

##### (2) 轨道角量子数

$l=0, 1, 2, \dots, (n-1)$ , 决定轨道角动量的大小  $\bar{L}$  的大小  $L = \sqrt{l(l+1)} \hbar$

##### (3) 轨道磁量子数

$m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ , 决定  $\hat{L}$  的空间取向； $\bar{L}$  的z分量  $L_z = m\hbar$

51

### 三、氢原子的量子力学处理(二)

#### 1. 氢原子的能级和本征波函数

#### 2. 电子的概率分布

52

#### 2. 电子空间位置的概率分布 电子在 $(n, l, m)$ 态下

电子出现在  $(r, \theta, \varphi)$  处,  $dV$  内的概率

$$|\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 dV = |R_{nl}(r)|^2 |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$$

$$dV = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi = r^2 dr d\Omega$$



$d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$  小锥体(O-dS)所张的立体角

$$|\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 dV = [|R_{nl}(r)|^2 r^2 dr][|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega]$$

归一化条件  $\int_{r, \Omega} |\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 dV = \int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr \int_{\Omega} |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega = 1$

53

电子出现在体积元  $dV$  中的概率为:

$$|\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 dV = [|R_{nl}(r)|^2 r^2 dr][|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega]$$

归一化条件  $\int_{r, \Omega} |\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 dV = \int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr \int_{\Omega} |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega = 1$

$$\int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr \int_0^{4\pi} |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega = 1$$

$$\int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = 1$$

$$\int_0^{4\pi} |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega = 1$$

54

电子出现在体积元 $dV$ 中的概率:

$$|\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 dV = [|R_{nl}(r)|^2 r^2 dr][|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega]$$

电子出现在径向 $r$ 处,  $dr$ 内的概率

$$W_{nl}(r)dr = \left( \int_0^{4\pi} |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \right) (|R_{nl}(r)|^2 r^2 dr) = |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr$$

$$\int_0^{4\pi} |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega = 1$$



电子在径向 $r$ 处的概率密度:  $W_{nl}(r) = |R_{nl}(r)|^2 r^2$

电子沿径向的概率密度分布

55

电子出现在体积元 $dV$ 中的概率:

$$|\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 dV = [|R_{nl}(r)|^2 r^2 dr][|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega]$$

电子出现在 $(\theta, \varphi)$ 方向处, 立体角 $d\Omega$ 内的概率

$$W_{lm}(\theta, \varphi)d\Omega = \left( \int_0^{\infty} |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr \right) (|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega) = |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega$$



$$\int_0^{\infty} |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = 1$$

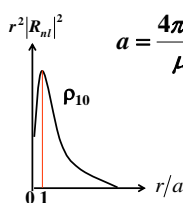
电子出现在 $(\theta, \varphi)$ 方向处的概率密度:

电子的角向概率密度分布  $W_{lm}(\theta, \varphi) = |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2$

56

结果1 电子的径向概率密度分布

基态(ground state):  $n=1, l=0$   $W_{nl}(r) = |R_{nl}(r)|^2 r^2$



$$a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} \approx 0.05\text{nm} \quad \text{—玻尔半径}$$

电子出现在  $r=a$  的单位厚度球壳层内的概率最大

没有确定的轨道!

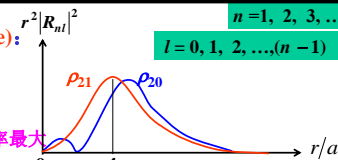
57

激发态(excitation state):  $n=1, 2, 3, \dots$   
 $l=0, 1, 2, \dots, (n-1)$

$n=2, l=0, 1$

对  $l=1$  的电子

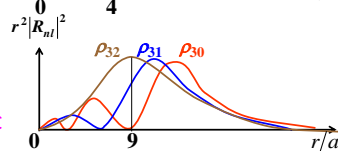
$r=r_2=4a=2^2a$  概率最大



$n=3, l=0, 1, 2$

对  $l=2$  的电子

$r=r_3=3^2a$  概率最大



径向概率密度曲线的规律: 节点数(不包括 $r=0, \infty$ )= $n-l-1$

节点数=0的情况( $l=n-1$ )称为“圆轨道”, 径向概率密度峰值处称为“轨道半径 $r_n$ ”。有关系  $r_n=n^2r_1=n^2a$

58

结果2 电子的角向概率分布

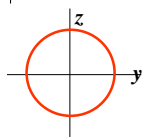
电子出现在 $(\theta, \varphi)$ 方向处的概率密度

$$W_{lm}(\theta, \varphi) = |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2$$

$$l=0 \quad m=0$$

$$Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$|Y_{00}(\theta, \varphi)|^2 = \frac{1}{4\pi}$$



各向同性  
球对称

59

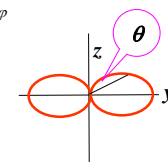
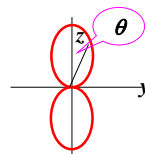
$$l=1 \quad m=-1, 0, +1$$

$$Y_{10}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

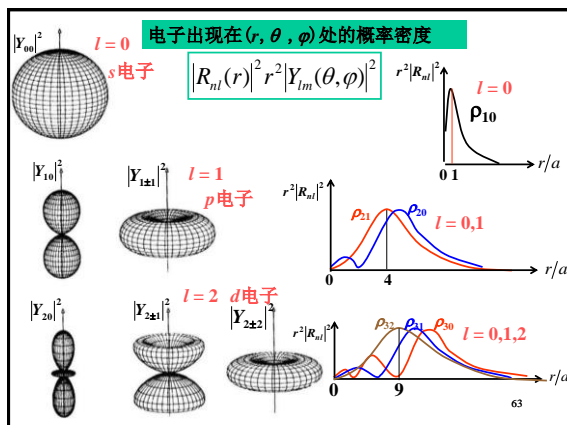
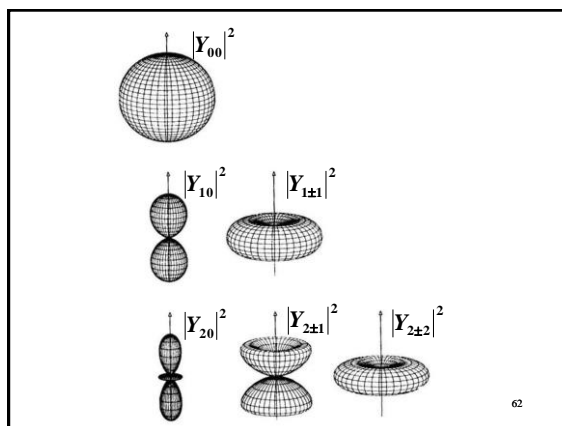
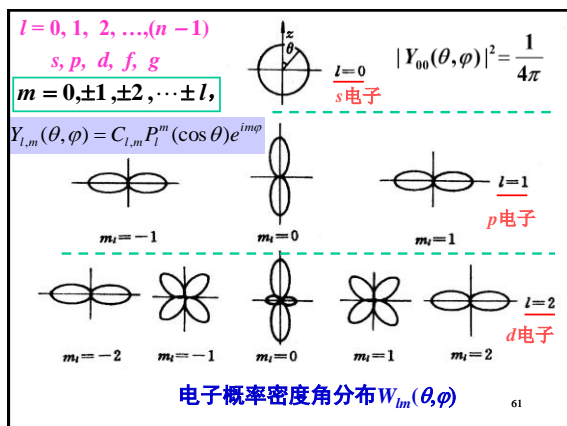
$$|Y_{10}(\theta, \varphi)|^2 = \frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta$$

$$Y_{1\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \cdot e^{\pm i\varphi}$$

$$|Y_{1\pm 1}(\theta, \varphi)|^2 = \frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta$$



60



### § 28.3 电子自旋与\*自旋轨道耦合

#### 一. 斯特恩 — 盖拉赫实验 (Stern-Gerlach experiment)

1922年为验证角动量空间量子化而进行此实验。

#### 1. 角动量 $L$ 和磁矩 $\mu$ 的关系

$\vec{L} \rightarrow \vec{\mu}$

$$\vec{\mu} = \frac{-e}{2m_e} \vec{L}$$

$$\mu_z = \frac{-e}{2m_e} L_z = \frac{-e}{2m_e} \cdot m_l \hbar = -\frac{e\hbar}{2m_e} \cdot m_l$$

令  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$  — 玻尔磁子 (Bohr magneton)

有  $\mu_z = -\mu_B \cdot m_l$ ,  $\mu_B = 9.27 \times 10^{-24} \text{ J/T}$

这表明电子轨道磁矩的取向是量子化的。

### 2. 磁矩在磁场中受力

磁矩在磁场中的能量  $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -(\mu_x B_x + \mu_y B_y + \mu_z B_z)$

$$\vec{F} = -\nabla E = -\left( \frac{\partial E}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial E}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial E}{\partial z} \vec{k} \right)$$

$$= (\mu_x \frac{\partial B_x}{\partial x} + \mu_y \frac{\partial B_y}{\partial x} + \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial x}) \vec{i} + (\mu_x \frac{\partial B_x}{\partial y} + \mu_y \frac{\partial B_y}{\partial y} + \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial y}) \vec{j}$$

$$+ (\mu_x \frac{\partial B_x}{\partial z} + \mu_y \frac{\partial B_y}{\partial z} + \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}) \vec{k}$$

$$\vec{F} = (\mu_x \frac{\partial B_x}{\partial x} + \mu_y \frac{\partial B_y}{\partial x} + \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial x}) \vec{i} + (\mu_x \frac{\partial B_x}{\partial y} + \mu_y \frac{\partial B_y}{\partial y} + \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial y}) \vec{j}$$

$$+ (\mu_x \frac{\partial B_x}{\partial z} + \mu_y \frac{\partial B_y}{\partial z} + \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}) \vec{k}$$

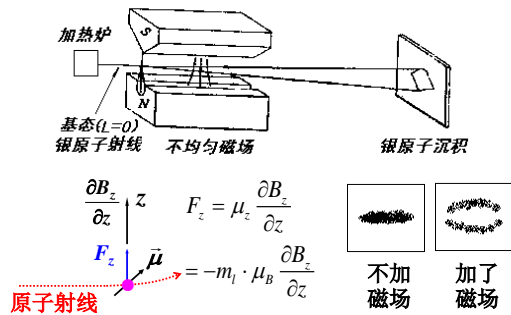
设  $B_x = B_y = 0$ ,  $\frac{\partial B_x}{\partial x} = \frac{\partial B_y}{\partial y} = 0$ ,  $\frac{\partial B_z}{\partial z} \neq 0$ ,

$$F_z = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z} = m_l \mu_B \frac{\partial B_z}{\partial z}$$

原子射线

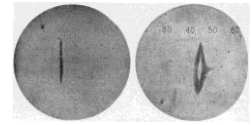
受力也是分立的

### 3. 施特恩 — 盖拉赫实验



67

### 斯特恩正在观测



银原子束通过非均匀的磁场时，分裂成了两束

68

### 4. 施特恩 — 盖拉赫实验的意义

#### (1) 证明了空间量子化的存在

原子沉积层不是连续一片，而是**分开的线**，说明角动量空间量子化的存在。

#### (2) 提出了新的矛盾 $\text{Ag}5s^1 4d^{10}$

$l=0$ ，应有一条沉积线。实验结果却有**两条沉积线**，这说明原来对原子中电子运动的描述是不完全的。

#### (3) 提供了原子的“态分离”技术，至今仍适用。

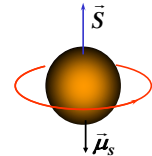
69

### 二. 电子自旋 (electron spin)

$m_{\text{核}} \gg m_e \Rightarrow \vec{\mu}_{\text{核}} \ll \vec{\mu}_e \Rightarrow \vec{\mu}_{\text{核}}$  的影响很小

1925年乌伦贝克 (G.E.Uhlenbeck) 和古兹米特 (S. Goudsmit) 根据施 — 盖实验的事实，提出了大胆的假设：**电子不是质点，有固有的自旋角动量  $\vec{S}$  和相应的自旋磁矩  $\vec{\mu}_S$ 。**

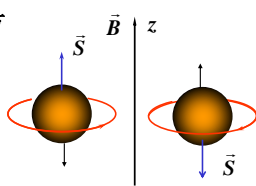
电子带负电，磁矩的方向和自旋的方向应相反。



70

相对于外磁场方向 ( $z$ )， $\vec{S}$  有朝上和朝下两种取向。

这一经典图象受到了泡利的责难。



若把电子视为  $r=10^{-16}\text{m}$  的小球，按  $S \sim \hbar$  估算出的电子表面速度  $> c$ ！

$$J\omega \sim \hbar \quad J = 2m r^2 / 5$$

面对按经典图象理解所给出的“荒谬”结果，乌、古二人(当时不到25岁)曾想撤回自旋的论文，

71

但他们的导师埃伦菲斯特(P.Ehrenfest)鼓励道：“You are both young enough to allow yourselves some foolishness!”

自旋虽然不能用经典的图象来理解，但仍然和角动量有关。类比轨道角动量的量子化，可给出自旋角动量的量子化：

轨道角动量  $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ ， $L_z = m_l \hbar$

$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$   $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

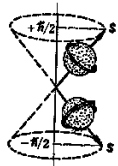
自旋角动量也应有  $S = \sqrt{s(s+1)}\hbar$ ， $S_z = m_s \hbar$

$s$  — 自旋量子数， $m_s$  — 自旋磁量子数

72

类似  $m_l$  有  $2l+1$  种取法,  $m_s$  应有  $2s+1$  种取法。

施 — 盖实验表明:  $2s+1=2 \rightarrow s=\frac{1}{2}$



$$\begin{aligned} \rightarrow m_s &= +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \\ S &= \sqrt{s(s+1)} \hbar \\ &= \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)} \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar \\ S_z &= m_s \hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar \end{aligned}$$

量子力学给出:

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m_e} \vec{S} \rightarrow \mu_{s,z} = -\frac{e}{m_e} m_s \hbar = \mp \frac{e \hbar}{2 m_e} = \mp \mu_B$$

电子自旋是一种“内禀”运动, 不是小球自转。

73

### 三. 电子的自旋-轨道耦合

电子绕核运动时, 既有轨道角动量  $\vec{L}$ , 又有自旋角动量  $\vec{S}$ , 这时电子状态和总角动量  $\vec{J}$  有关。

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

这一角动量的合成, 叫自旋轨道耦合。

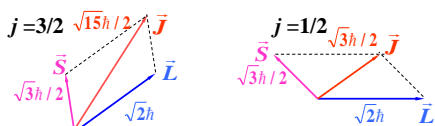
由量子力学可知,  $J$  也是量子化的, 相应的总角动量量子数用  $j$  表示, 且有  $J = \sqrt{j(j+1)} \hbar$

$l=0$  时,  $\vec{J} = \vec{S}$ ,  $j = s = 1/2$ ;

$l \neq 0$  时,  $j = l + s = l + 1/2$ , 或  $j = l - s = l - 1/2$   
( $\vec{L}$ ,  $\vec{S}$  平行) ( $\vec{L}$ ,  $\vec{S}$  反平行)

74

例如  $l=1$  时,  $L = \sqrt{1(1+1)} \hbar = \sqrt{2} \hbar$ , 而  $S = \sqrt{3} \hbar / 2$ ,  
 $j = l \pm s = 1 \pm 1/2 = 3/2, 1/2$ ,  $J = \sqrt{15} \hbar / 2, \sqrt{3} \hbar / 2$ 。  
它们的经典矢量耦合模型图为:



考虑到自旋轨道耦合, 原子的状态可表示为:

轨道角动量量子数  $l$  的代号,  $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$  对应 S, P, D, F, G, ...

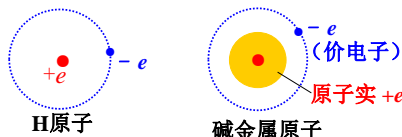
主量子数  $n$  总角动量量子数  $j$

如:  $n=3$   
 $l=1$   
 $j=3/2$  —  $3P_{3/2}$

75

### 四. 碱金属原子光谱的双线

碱金属原子 (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) 价电子以内的电子与原子核形成了一个带电  $+e$  的原子实。这种结构类似于氢原子, 故它们的光谱也类似。



但是与氢原子不同的是, 碱金属原子能级除与  $n$  有关外, 还与  $l$  有关, 所以光谱也与氢有差别。

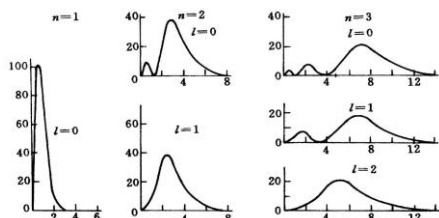
76

### 1. 碱金属能级 $E_{nl}$

轨道角动量影响能级的因素主要有两方面:

#### (1) 轨道贯穿

对于不同的  $l$ , 有不同的电子云分布, 分别相应于不同的“轨道”。



77

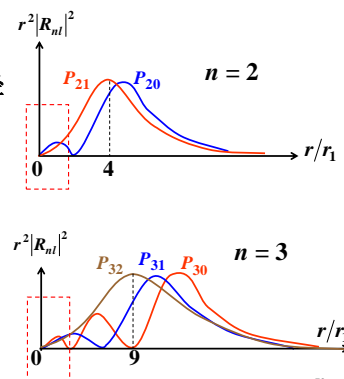
回忆  $n$  相同,

$l$  不同的电子径

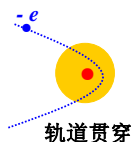
向概率分布。

分析非常靠近原子核的情况:

$l$  小的靠近核的概率大, 能量低。



78

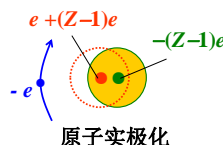


对于  $l$  较小的轨道，  
电子有可能进入原子实，  
这称为**轨道贯穿**。  
轨道贯穿使电子感受  
到了更多正电荷的作用，  
因此能量要降低。

79

## (2) 原子实极化

价电子对原子实中负电荷的排斥，使原子实负电荷的重心向远离电子方向移动，造成了原子实的极化。原子实中所有电子电荷的和为  $-(Z-1)e$ ，电荷重心偏移后，这部分负电荷与原子核中相应部分的等量正电荷形成了一个指向价电子的偶极子，这使得价电子附加了一部分负的电势能。



$$\varphi = \frac{\vec{r} \cdot \vec{p}}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

80

以上两种因素都使价电子感受到了更多正电荷的作用，都使主量子数为  $n$  的价电子能量低于相同主量子数  $n$  的氢原子中电子的能量。

碱金属的能级公式可表示为：

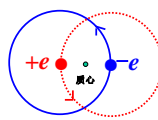
$$E_{nl} = \frac{-13.6\text{eV}}{(n-\Delta_{nl})^2} \quad \Delta_{nl} \text{ — 量子数亏损}$$

$n=2$  —————  $n=2$  ————  $2P(l=1)$   
 $\text{H原子能级}$                        $\text{碱金属能级}$  ————  $2S(l=0)$

81

## 2. 碱金属光谱的精细结构

电子的“轨道”运动使电子感受到原子实围绕它转而产生的磁场，设其磁感强度为  $\vec{B}$ ，则自旋引起的附加磁能（自旋轨道耦合能）：



$$E_s = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = -\mu_{s,z} B$$

前面已经给出：

$$\mu_{s,z} = \mp \mu_B \quad (\text{相应 } m_s = \pm \frac{1}{2})$$

$$\therefore E_s = \pm \mu_B B$$

82

所以考虑到自旋轨道耦合能后，有：

$$E_{n,l,s} = E_{n,l} + E_s = E_{n,l} \pm \mu_B B$$

这样，一个与量子数  $n$ 、 $l$  对应的能级就分裂成了两个能级。相应于该能级跃迁的一条谱线，就分成了两条谱线。自旋轨道耦合引起的能量差很小，典型值  $\sim 10^{-5}\text{eV}$ 。所以能级分裂形成的两条谱线的波长十分接近，这样形成的光谱线组合，称作光谱的**精细结构** (fine structure)。

83

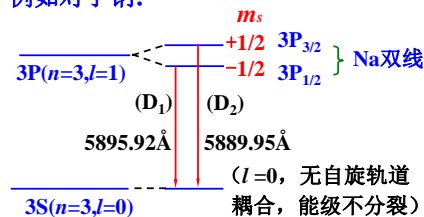
自旋轨道耦合能也可表示为：

$$\hat{H}_{LS} = \xi(r) \hat{L} \cdot \hat{S}$$

自旋角动量和轨道角动量平行 ( $j=l+1/2$ ) 的态的能量，比反平行态 ( $j=l-1/2$ ) 的能量高。

84

例如对于钠:



碱金属的双线实验也是促使乌伦贝克和古兹米特提出电子自旋假设的根据之一。

85

## § 28.4 微观粒子的不可分辨性, 泡利不相容原理

### 一. 微观粒子的全同性

同种微观粒子的质量、自旋、电荷等固有性质都是全同的, 不能区分。不过经典理论尚可按运动轨道来区分同种粒子。而在量子理论中, 微观粒子的运动状态是用波函数描写的, 它们没有确定的轨道, 因此也是不可区分的。量子物理把这称做“不可分辨性”, 或“全同性”。

86

全同粒子系统必须考虑这种不可分辨性。以两个粒子组成的系统为例:

设粒子1、2均可分别处在状态A或B, 相应波函数分别为  $\psi_A(1)$ 、 $\psi_A(2)$ 、 $\psi_B(1)$ 、 $\psi_B(2)$

设它们组成的系统的波函数为  $\psi(1,2)$ , 则由于粒子不可分辨, 应有:

$$|\psi(1,2)|^2 = |\psi(2,1)|^2$$

即  $\psi(1,2) = \pm \psi(2,1)$

87

$$\psi(1,2) = \psi(2,1) \quad \text{—— 波函数对称}$$

$$\psi(1,2) = -\psi(2,1) \quad \text{—— 波函数反对称}$$

体系的波函数可以有以下几种形式:

$$\psi_I = \psi_A(1)\psi_B(2) \text{ 和 } \psi_{II} = \psi_A(2)\psi_B(1)$$

$$\psi_{III} = \psi_A(1)\psi_A(2) \text{ 和 } \psi_{IV} = \psi_B(1)\psi_B(2)$$

$\psi_I$  和  $\psi_{II}$  两种形式出现的概率应是等价的

88

体系对称波函数为

$$\psi(1,2) = C [\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1)] \quad (\text{对称})$$

$$\psi_{III} = \psi_A(1)\psi_A(2)$$

$$\psi_{IV} = \psi_B(1)\psi_B(2)$$

体系反对称波函数为

$$\psi(1,2) = C [\psi_A(1)\psi_B(2) - \psi_A(2)\psi_B(1)] \quad (\text{反对称})$$

常量  $C = 1/\sqrt{2}$ , 它是归一化因子。

89

### 二. 费米子和玻色子、泡利不相容原理

全同粒子按自旋划分, 可分为两类:

#### 1. 费米子 (Fermion)

费米子是自旋  $s$  为半整数的粒子

例如:

$e, p, n, \mu, \tau, \nu, \Xi^-, {}^3\text{He}$  核等自旋  $s = 1/2$

$\Omega$  粒子自旋  $s = 3/2$

...

90

费米子的波函数是反对称的：

$$\psi(1,2) = -\psi(2,1)$$

$$\text{即：}\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_A(1)\psi_B(2) - \psi_A(2)\psi_B(1)]$$

当量子态  $A=B$  时， $\psi(1,2) = 0$ 。这表明：

不能有两个全同的费米子处于同一的单粒子态

—— 泡利不相容原理。

91

## 2. 玻色子 (Boson)

玻色子是自旋  $s$  为 0 或 整数 的粒子

例如： $\pi$ ,  $K$ ,  ${}^4\text{He}$  ——  $s = 0$ ,

光子 ——  $s = 1$ 。

玻色子的波函数是对称的： $\psi(1,2) = \psi(2,1)$

$$\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1)]$$

$A=B$  时， $\psi \neq 0$ 。这表明：一个单粒子态可容

纳多个玻色子，不受泡利不相容原理的制约。

92

## \*三. 费米统计和玻色统计

### 1. 费米统计

由量子统计给出，费米子系统在温度  $T$  的平衡态下，能量为  $E$  的量子态上的平均粒子数为：

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/kT} + 1}$$

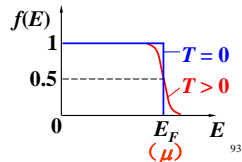
—— 费米—狄拉克统计  
Fermi—Dirac statistics

$$\mu = \mu(T)$$

—— 粒子的化学势

$$\mu(0) = E_F \text{ —— 费米能量}$$

$T$  不太高时， $\mu(T) \approx E_F$



93

由于用来激发粒子到高

能级的能量一般只有  $kT$

的数量级，故  $T \ll E_F/k$  时，

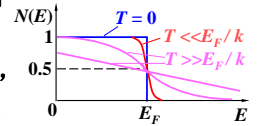
粒子只能跃迁到费米能级

上宽度为  $kT$  的狭窄范围内，将费米分布台阶的棱角变钝，形成有一定坡度的过渡带。而  $T \gg E_F/k$

时，费米分布的平台就消失了。可见， $E_F/k$  是费米气体的一个特征温度，称做费米温度，

用  $T_F$  表示：

$$T_F = E_F / k$$



94

对各种金属中的自由电子， $T_F$  皆高于  $10^4\text{K}$ ，这比金属的实际温度  $T$  要高得多。

对于理想气体的费米粒子，由统计物理得到：

$$E_F = \left( \frac{6\pi^2}{g} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2 n^{2/3}}{2m} \quad (\text{非相对论情形})$$

式中  $m$  是粒子质量， $n$  是粒子的数密度， $g$  是因粒子自旋而引起的能量简并度，对自旋为  $1/2$  的粒子  $g = 2$ 。

95

理想气体粒子(如金属中的自由电子)的能量主要的是平动能，它对应一定的动量  $p$  和速度  $v$ ，与费米能量相对应的动量和速度，分别称做费米动量和费米速度，分别用  $p_F$  和  $v_F$  表示。在非相对论情况下有：

$$p_F = \sqrt{2mE_F}$$

和

$$v_F = \sqrt{2E_F / m}$$

96



## 2. 玻色统计

由量子统计给出，玻色子占据能量为  $E$  的一个量子态的平均数为：

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/kT} - 1}$$

——玻色—爱因斯坦统计

(Bose-Einstein statistics)

在所有温度下， $f(E)$  都不应为负或无限大，由此可引出玻色—爱因斯坦凝聚的概念。

97

设最低能级（基态） $E_0 = 0$ ，则有

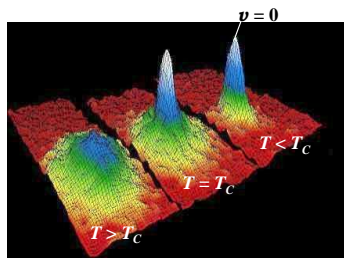
$$f_0 = f(E_0) = \frac{1}{e^{-\mu/kT} - 1},$$

要求当  $T \rightarrow 0\text{K}$  时， $\infty > f_0 > 0$ ，则有  $\mu < 0$ 。

$$\text{任意激发态 } a: \frac{f_a}{f_0} = \frac{e^{-\mu/kT} - 1}{e^{(E_a - \mu)/kT} - 1} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

上式表明，0K时玻色气体全部粒子都集中到基态上，在动量空间形成了一个“凝聚体”，称为玻色—爱因斯坦凝聚（BEC）。

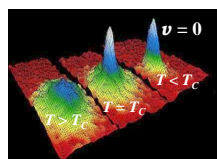
98



原子速度分布逐渐达到BEC的三维示意图

1995年实现了超冷原子的BEC，达到了宏观数量的原子处于同一量子态（2001，Nob）。BEC实现了原子的相干，可做成原子干涉仪和量子频标等。

99



这幅图像显示的是原子速度的分布，它证实了玻色-爱因斯坦凝聚的存在。图中的颜色显示多少原子处于这个速度上。红色表示只有少数原子的速度是该速度。白色表示许多原子是这个速度。最低速度显示白色或浅蓝色。左图：玻色-爱因斯坦凝聚出现前（麦克斯速率分布）。中图：玻色-爱因斯坦凝聚刚刚出现。右图：几乎所有剩余的原子处于玻色-爱因斯坦凝聚状态。由于不确定性原理尖部都不是无穷窄：由于原子被束缚于一个很小的空间，他们的速度必须有一个很小的范围

100

## 3. 过渡到经典统计

当  $E$  很高时， $(E - \mu) \gg kT$

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/kT} \pm 1} = e^{-(E-\mu)/kT} = e^{\mu/kT} \cdot e^{-E/kT} = A(T) e^{-E/kT}$$

——麦克斯韦—玻耳兹曼统计

所以高能态时，量子统计就过渡到了经典的麦克斯韦—玻耳兹曼统计。

101

## § 28.5 各种原子核外电子的排布

### 一. 原子中电子的四个量子数

描述原子中电子的运动状态需要一组量子数

——  $n, l, m_l, m_s$

▲主量子数  $n=1, 2, 3, \dots$  是决定能量的主要因素；

▲角（轨道）量子数  $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$ ，对能量有一定影响（ $l$  越小，能量越低）；

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$

102

▲磁量子数  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2 \cdots \pm l$  , 引起磁场中的能级分裂;  $L_z = m_l \hbar$

▲自旋磁量子数  $m_s = \pm \frac{1}{2}$  , 产生能级精细结构。

$$S_z = m_s \hbar$$

另有自旋量子数  $s = \frac{1}{2}$  ,

$$\text{自旋角动量 } S = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$$

103

## 二. 电子的壳层分布

泡利 1925 年提出:

“一个原子内不可能有四个量子数全同的电子”

此即泡利不相容原理 (Pauli exclusion principle)

同一个  $n$  组成一个壳层 (K, L, M, N, O, P...),

相同  $n, l$  组成一个支壳层 (s, p, d, f, g, h...),

一支壳层内电子可有  $(2l+1) \times 2$  种量子态,

∴ 主量子数为  $n$  的壳层内可容纳的电子数为:

$$Z_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) \times 2 = 2n^2$$

104



1945年诺贝尔物理学  
奖获得者

—— 泡利

奥地利人

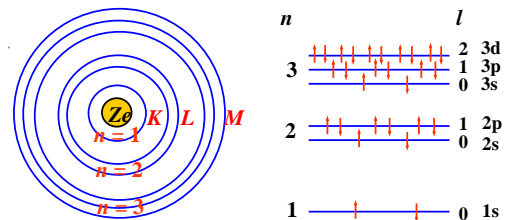
Wolfgang Pauli

1900 — 1958

提出泡利不相容原理

105

## 三. 能量最小原理 “电子优先占据最低能态”



经验规律:  $(n + 0.7l)$  大  $\rightarrow E$  大

例如:  $E_{3, 2} (3d \text{ 态}) > E_{4, 0} (4s \text{ 态})$

先4s后3d  $\rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} \dots$

106

## § 28.6 关于量子力学的小结

### 一. 一些重要的概念和规律

#### 1. 两个重要概念 ——

波粒二象性概念和量子化概念

#### 2. 一个重要的关系式 ——

不确定关系

#### 3. 两个基本假设 ——

波函数的统计解释和薛定谔方程

#### 4. 两个基本原理 ——

态的叠加原理和泡利不相容原理

107

#### 5. 一个关键的常量 ——

普朗克常量

#### 6. 一个重要的效应 ——

隧道效应

#### 7. 三个重要的实验 ——

电子对晶体的衍射实验

电子对单缝的衍射及对双缝的干涉实验

施特恩—盖拉赫实验

108

## 二. 量子力学处理问题的方法

1. 量子体系的状态由波函数（概率幅）描述
2. 力学量用算符表示  
力学量算符由相应经典力学量的**算符化**得到
3. 波函数满足力学量的本征方程
$$\hat{A}\psi_n = A_n\psi_n$$
4. 根据波函数应满足的物理条件解本征方程，可求出力学量的本征值  $A_n$  和本征函数  $\psi_n$ 。  
**力学量所能取的值是其相应算符的本征值。**

109

## 5. 关于力学量的测量和力学量的平均值

当量子体系处于某力学量的本征态时，测量该力学量具有确定值（本征值）；

当量子体系处于某力学量本征态的叠加态时，测量该力学量所得的各个值有确定的概率分布，因而该力学量有确定的平均值：

$$\bar{A} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x) \hat{A} \Psi(x) dx \quad (\text{一维情形})$$

110

## 三. 量子物理和经典物理的关系

波动光学  $\xrightarrow{\lambda \ll d}$  几何光学  
量子物理  $\xrightarrow{h \rightarrow 0, n \rightarrow \infty}$  经典物理

## 四. 关于量子力学的争论

**哥本哈根学派：**

玻尔、海森伯、玻恩、泡利等

**反哥本哈根学派：**

爱因斯坦、德布罗意、薛定谔等

111

**哥本哈根学派的观点是：**

- ① **波粒二象性是互补的**（互补原理），波动性、粒子性不会出现在同一时空中。
- ② **量子力学是统计的理论**。不确定关系是粒子波动性的表现，原则上不可避免。
- ③ **量子力学现有的形式和它的解释是完备的。**

112

**反对哥本哈根学派的观点是：**

- ① 波、粒间的**统计解释只对大量粒子系统有意义**，“上帝是不会执骰子的”。
- ② **量子力学现有体系并不完备**，应进一步探索波、粒统一的本质。
- ③ **反对“不确定关系”。**

113

1930年第六届索尔维国际会议上**爱因斯坦**和**玻尔**就不确定关系展开了争论。

爱因斯坦提出了“**光盒子**”的思想实验：

开门时间  $\Delta t$  可准确控制，辐射出的能量  $\Delta E$  可由盒子上移  $\Delta x$  而精确定出。  
( $\Delta E = \Delta mc^2$ ,  $\Delta m$  可由  $\Delta x$  定出)

$\Delta t$  和  $\Delta E$  的测量互不干扰，可以做到：

$$\Delta t \cdot \Delta E < \frac{\hbar}{2}$$

114



爱因斯坦和玻尔两人争论后正陷入沉思之中

115

经过一夜深思熟虑，第二天玻尔等指出，根据广义相对论，时间和引力应是相关的，由此可得出  $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2$ 。

但是爱因斯坦仍然认为量子力学的统计理论只是一种权宜之计，并非最终的理论。

到目前为止，争论仍在进行。

费曼（1965, Nob）在他的讲义中写道：

“目前只能讨论概率。虽然是‘目前’，但非常可能永远如此，非常可能永远无法解决这个疑难，非常可能自然界就是如此。”

116

狄拉克（1933, Nob）在1972年的一次关于量子力学发展的会议上作的闭幕词中说道：

“在我看来，很显然，我们还没有量子力学的基本定律。我们现在正在使用的定律需要作重要的修改，只有这样，才能使我们具有相对论性的理论。非常可能，从现在的量子力学到将来的相对论性量子力学的修改，会象从玻尔理论到目前的量子力学的那种修改一样剧烈。当我们做出这样剧烈的修改之后，当然我们用统计计算对理论做出物理解释的观念可能会被彻底修改。”

117



1930年第六届索尔威会议

118

## \* § 28.7 X 射线

1895年11月8日，伦琴（Wilhelm C. Röntgen）在暗室做阴极射线管气体放电实验时，发现在一定距离外的荧光屏会发射微光。经反复实验，确认这不是阴极射线所致。



图 8.1 X射线管示意图

119

他发现此神秘射线

是中性的，以直线前进、有穿透性，并得到了他夫人手指骨轮廓的照片。



120

1895年底，他发表了《论新的射线》的报告和夫人手指骨的照片，引起强烈反响。三个月后，维也纳医院在外科中首次使用了X射线来拍片。



1901年诺贝尔物理学奖获得者

—— 伦琴

- 德国人
- Wilhelm C. Röntgen
- 1845 – 1923
- 发现 X 射线 (1895)

121

X射线的发现，开始了物理学的新时期；它与接下两年宣布的放射性（1896）和电子的发现（1897）一起，揭开了近代物理的序幕。

### 一. 原子光谱的构成和 X 射线发射谱

原子光谱	{	光学线状谱：价电子跃迁	$\Delta E$ : $10^{-1}\text{eV}$ ~ $10^1\text{eV}$
		(有周期性)	红外 ~ 紫外
	{	X 射线谱	$\lambda$ : $10^6\text{\AA}$ ~ $10^3\text{\AA}$
		(无周期性)	连续谱：初致辐射 $10^{-2}\text{\AA}$ ~ $10^2\text{\AA}$
		线状谱：内层电子跃迁	$\Delta E$ : $10^3\text{eV}$ ~ $10^4\text{eV}$
			$\lambda$ : $10^{-1}\text{\AA}$ ~ $10^2\text{\AA}$

122

### X 射线发射谱：

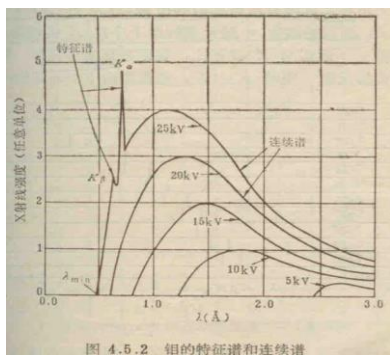
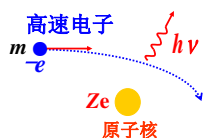


图 4.5.2 钨的特征谱和连续谱

123

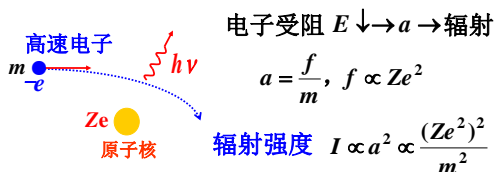
### 二. X射线的连续谱

连续谱起源于初致辐射 (bremsstrahlung)



带电粒子加速度发生改变通常发射电磁辐射，称为初致辐射。加速度改变越大，初致辐射光子能量越高。对于电子，初致辐射光子能谱是连续的，最高能量为入射电子的动能。初致辐射效率与原子序数 $Z^2$ 成正比。

124



电子受阻  $E \downarrow \rightarrow a \rightarrow$  辐射

$$a = \frac{f}{m}, f \propto Ze^2$$

$$\text{辐射强度 } I \propto a^2 \propto \frac{(Ze^2)^2}{m^2}$$

电子打重物质 ( $Z$ 大) 辐射强

电子感应加速器：电子打 W 靶产生硬 X 射线

同方威视：电子直线加速器 + 探测器阵列

硬 X 射线：能量高，波长短  $\rightarrow$  类比“趋近于粒子”。

125

实验表明初致辐射连续谱有下限(截止)波长：

$$\lambda_{\min} \propto \frac{1}{U} \quad \text{—— 与靶元素无关}$$

理论分析：电子的动能全部转化为辐射能时，

$$\text{有 } E = eU = h\nu_{\max} = h \frac{c}{\lambda_{\min}}$$

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{e} \cdot \frac{1}{U} \quad \text{—— 也可用来测 } h$$

1915年，Duane和Hunt用这种方法测出的 $h$ 值和光电效应的一致，说明了 $h$ 的普适性。

$\lambda_{\min}$  的存在是量子论正确性的又一例证。

126

### 三. X射线的线状光谱（特征谱，标识谱）

#### 1. 1906年巴克拉（L.G.Barkla）发现：

- 任何元素发出的射线都包含若干线系，

按贯穿本领依次称  $K$ 、 $L$ 、 $M$ ...

$K$ 线系中有  $K_\alpha$ 、 $K_\beta$ 、 $K_\gamma$ 、...

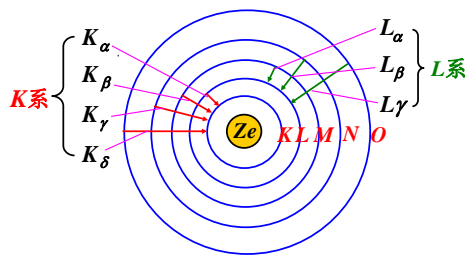
$L$ 线系中有  $L_\alpha$ 、 $L_\beta$ 、 $L_\gamma$ 、... 等。

- 不同元素的X射线谱无周期性变化

这说明，线状谱起源于电子的内层跃迁，它的位置由元素决定，与电压  $U$  无关。

巴克拉由于发现和研究 X 射线的线状谱，获得了1917年诺贝尔物理学奖。

127



重金属  $K$  系  $\Delta E: 10^3 \sim 10^4 \text{ eV}$

$K$ 、 $L$  层电子离核近受核影响大。

不同元素  $K$ 、 $L$  系光谱不同 —— 特征谱

128

#### 2. 莫塞莱（Moseley）定律

1913年，Moseley 测量了 Al, Ca, Sc, Ti, Au 等38种元素的 X 射线谱，发现：

$$\nu_{K_\alpha} = 0.248 \times 10^{16} (Z - b)^2 \quad b \approx 1$$

同年玻尔理论发表，Moseley 发现他的定律可由玻尔理论得出：

$$\begin{aligned} \nu_{K_\alpha} &= \frac{c}{\lambda} = R c Z^2 \left[ \frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right] \\ &= \frac{3}{4} R c Z^2 \approx 0.246 \times 10^{16} Z^2 \end{aligned}$$

129

实验和理论两者公式

差别在于  $Z^2$  和  $(Z-1)^2$ ，

这是因为  $n=1$  的壳层还有

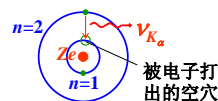
一个电子， $n=2$  的电子感受的电荷应为  $(Z-1)e$ 。

这表明  $K_\alpha$  线是较重元素  $n=2$  到  $n=1$  跃迁产生的。

$$\sqrt{\nu_{K_\alpha}} = 0.496 \times 10^8 (Z - 1) \quad \text{称莫塞莱定律}$$

式中  $\nu_{K_\alpha}$  — 某元素发出的  $K_\alpha$  线的频率，

$Z$  — 该元素的原子序数。



130

$K$  系只与元素本身有关，与化学结构无关，这更说明了 X 射线线状谱的标识作用。

历史上就是用 莫塞莱公式 来测定元素  $Z$  的，指出了  $Z = 43, 61, 75$ （锝，钷，铽）这三个元素在周期表中的位置。并纠正了  $_{27}\text{Co}$  与  $_{28}\text{Ni}$  在周期表上被颠倒了的位置。

131

### 四. X射线的应用

透视、衍射、CT、X 射线荧光分析.....

▲ X 射线连续谱的应用—透视（医学上、工业上）



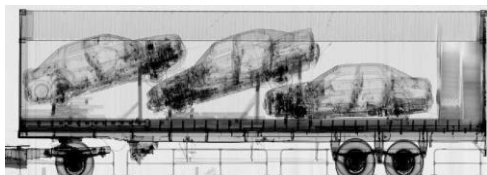
左图为心脏起搏器的 X 光照片（假彩色）

132



### 清华大学：核研院(小型) VS 同方(大型)

同方威视集装箱检测系统用高能X射线对某些集装箱进行透视：



上集装箱申报为毛毯，检测表明实为小汽车。

133



134



组合系统



车载系统

集装箱检测系统

135

### ▲ X射线特征谱的应用

#### — 粒子激发X射线荧光分析 (PIXE) (Particle Induced X-ray Emission)

原理：p、 $\alpha$ 、 $\gamma$  轰击样品产生特征X射线

$$K_{\alpha}、K_{\beta}、\dots \text{能量 } E(K_{\alpha}) = h\nu_{K_{\alpha}} \propto (Z-1)^2,$$

由能量定成分 (Z)，由谱线强度定含量。

特点：以质子激发为例

- (1) 灵敏度高，1—0.1 $\mu\text{g/g}$ ，样品 $\sim 10\mu\text{g}$
- (2) 进行微区分析 mm $\sim\mu\text{m}$
- (3) 无损，多元素同时分析，是表面分析

136

### 质子荧光分析 (p-X)

用质子使样品中的元素产生空穴，靠由此发出的X射线的能量和强度决定元素性质和含量。

与电子荧光分析 (e-X) 比较，其优点是：

- |   |   |                          |
|---|---|--------------------------|
| <ol style="list-style-type: none"> <li>(1) 韧致辐射小 (<math>I \propto 1/m^2</math>)</li> <li>(2) 探测灵敏度高 <math>10^2-10^4</math> 倍</li> <li>(3) 可在大气或氦气环境下分析</li> </ol> | } | 适合对珍贵的、大型的<br>和生物的样品进行分析 |
|---|---|--------------------------|

应用举例：越王勾践剑的分析；人发分析；大气污染分析。

137

### ★ 越王勾践剑的质子荧光分析

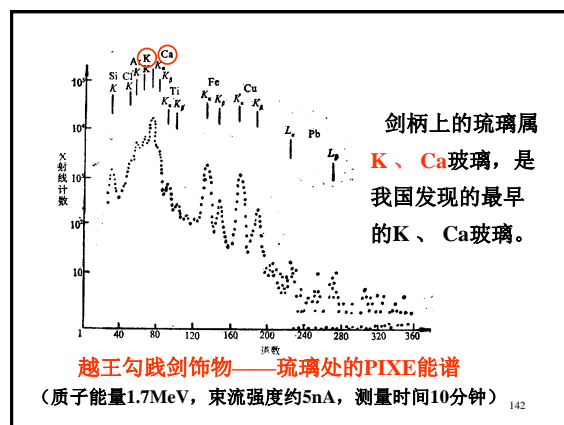
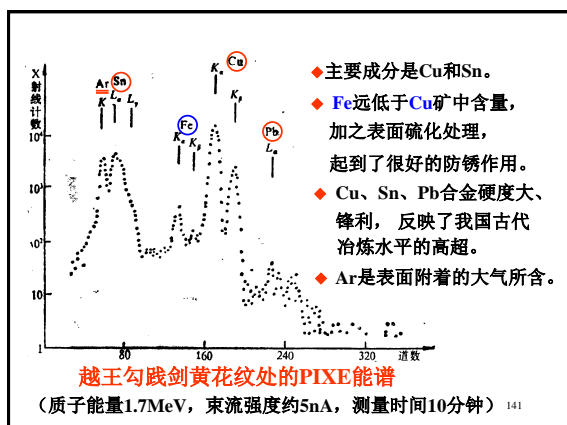
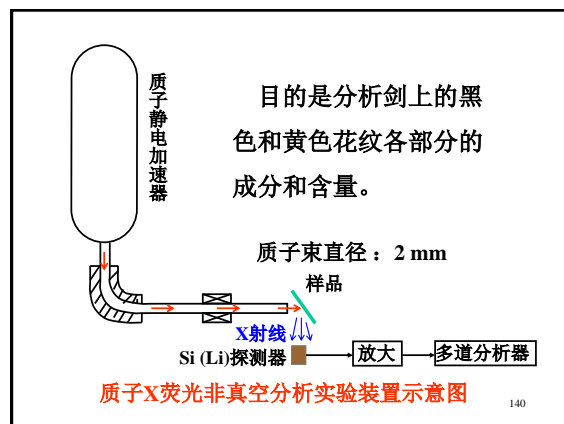
勾践剑1965年湖北江陵望山一号墓出土。

同时出土的还有辅剑（花纹同、无铭文）。

在地下埋藏了大约2500年（春秋战国时），至今**光华四射，锋利无比**。这两柄剑是我国古剑宝库中的珍品，举世闻名。

剑长64.1cm，分析面积大，要求精度高，要确保无损。用**质子荧光分析**最合适。

138

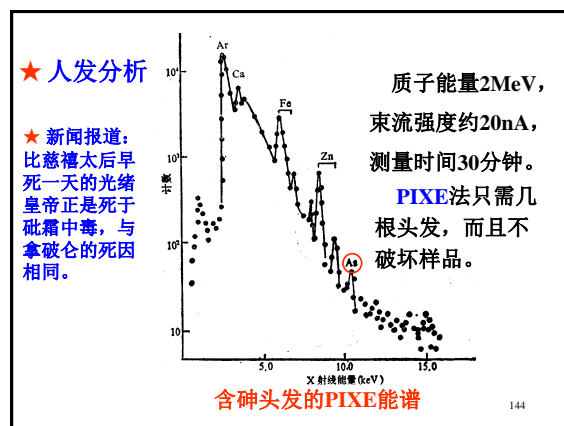


用质子激发X射线分析各部分成份：

	Cu	Sn	Pb	Fe	S	As
剑刃	80.3	18.8	0.4	0.4		微
黑花纹	73.9	22.8	1.4	1.8	微	微
剑格	41.5	42.6	6.1	3.7	5.9	微

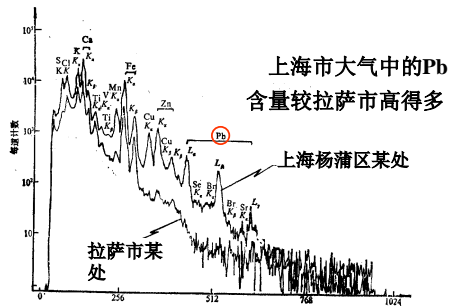
★ 秦始皇兵马俑坑中箭头的p-X分析：  
Cu-Sn-Pb 表面有Cr，断面无Cr。  
铬化处理，德1937年、美1950年才申请专利。

143





## ★大气污染分析



上海市和拉萨市空气采样的PIXE能谱比较

145

## § 28.8 激光

激光又名**Laser**，它的全名是：

“**辐射的受激发射光放大**”

(**Light amplification by stimulated emission of radiation**)

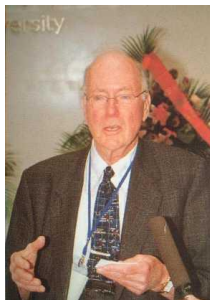
世界上第一台激光器诞生于1960年。

此前，1954年制成了**受激发射的微波放大器**

——**Maser**。

它们的基本原理都是基于1916年爱因斯坦提出的受激辐射理论。

146



著名实验和理论物理学家  
1951年提出**maser**的概念，  
1954年制出世界上第一台maser。  
1958年论述了**laser**的基本原理。  
1964年获诺贝尔物理学奖。  
这是2002年6月17日在清华大学举办的**前沿科学国际研讨会**  
(庆祝杨振宁先生80华诞)上，  
汤森教授做学术报告。报告题为

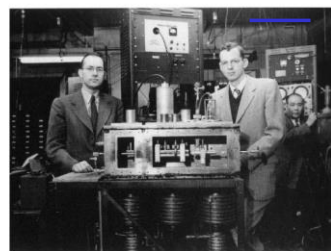
查尔斯·汤森  
(C.H.Townes, 1915 — )

“The Laser: What It Does  
and How It Happened”

147

## ■ 微波激射器 (Maser) 研制成功 (1954)

1954: Charles Townes and Jim Gordon: the NH<sub>3</sub> maser



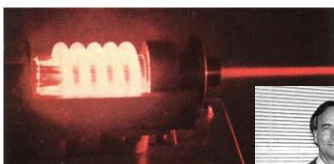
• 1954.4  
Narrowband  
NH<sub>3</sub> oscillator

Townes' lab at  
Columbia University

148

## ■ 激光器 (Laser) 研制成功 (1960)

May 17, 1960: Ted Maiman's ruby laser



Maiman, Asawa and  
D'Haenens, Hughes  
Res. Labs



149

## 一. 原子的激发和辐射

### 1. 自发辐射 (spontaneous radiation)

原子处于激发态是不稳定的，  
会自发的跃迁到低能级，同时放  
出一个光子，这叫**自发辐射**。

设  $N_1$ 、 $N_2$  为单位体积中处于  $E_1$ 、 $E_2$  能级的原子数。  
则在单位体积中单位时间内从  $E_2 \rightarrow E_1$

自发辐射的原子数为  $\left( \frac{dN_{21}}{dt} \right)_{\text{自发}} = A_{21}N_2$

$A_{21}$  — 自发辐射系数，它是单个原子在单位时间内  
发生自发辐射的概率。

150

$\frac{1}{A_{21}} = \tau$  是原子在  $E_2$  能级的平均停留时间(寿命)

证:  $\left(\frac{dN_{21}}{dt}\right)_{\text{自发}} = A_{21}N_2 \quad dN_{21} = -dN_2$

$$\frac{dN_2}{N_2} = -A_{21}dt \rightarrow N_2(t) = N_2(0)e^{-A_{21}t}$$

$$\tau = \bar{t} = \frac{\int_0^\infty t(-dN_2)}{N_2(0)} = \frac{\int_0^\infty t A_{21}N_2(0)e^{-A_{21}t} dt}{N_2(0)} = \frac{1}{A_{21}}$$

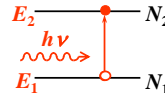
由此有  $N_2(t) = N_2(0)e^{-\frac{t}{\tau}}$ ,  $t = \tau$  时,  $N_2 = \frac{N_2(0)}{e}$

各原子发射的自发辐射光子是彼此独立的、因而自发辐射光是非相干光。

151

## 2. 吸收 (absorption)

若原子处在某个能量为  $E_1$  的低能级, 另有某个能量为  $E_2$  的高能级。当入射光子的能量  $h\nu$  等于  $E_2 - E_1$  时, 原子就可能吸收光子而从低能级跃迁到高能级, 这个过程称为吸收。



设  $N_1$ 、 $N_2$  分别为单位体积中处于  $E_1$ 、 $E_2$  能级的原子数。则单位体积中单位时间内, 因吸收光子而从  $E_1 \rightarrow E_2$  的原子数为:

152

$$\left(\frac{dN_{12}}{dt}\right)_{\text{吸收}} = W_{12} N_1$$

$W_{12}$  — 单个原子在单位时间内发生吸收过程的概率, 它和外来辐射的能量密度有关。

设  $\rho(\nu, T)$  是温度为  $T$  时, 频率  $\nu = (E_2 - E_1)/h$  附近, 单位频率间隔内外来辐射的能量密度。

则有  $W_{12} = B_{12} \rho(\nu, T)$

$B_{12}$  — 吸收系数, 它是单位辐射能量密度的外来辐射作用下, 单个原子在单位时间内发生吸收的概率。

153

## 3. 受激辐射 (stimulated radiation)

爱因斯坦在研究黑体辐射时, 发现辐射场和原子交换能量时, 只靠自发辐射和吸收是不能达到热平衡的, 还必须存在另一种辐射方式——受激辐射。

受激辐射指的是, 若入射光子的能量  $h\nu$  等于原子高、低能级的能量差  $E_2 - E_1$ , 且高能级上有原子存在时, 入射光子的电磁场就会诱发原子从高能级跃迁到低能级, 同时放出一个与入射光子完全相同的光子。

154

受激辐射有光放大作用:

$E_2$  —  $N_2$  全同光子(频率、相位、振动方向 and 传播方向相同)  
 $E_1$  —  $N_1$  好激光器:  $> 10^{20}$  个光子/量子态  
 单位体积中单位时间内, 从  $E_2 \rightarrow E_1$  的受激辐射的

原子数为  $\left(\frac{dN_{21}}{dt}\right)_{\text{受激}} = W_{21} N_2$

$W_{21} = B_{21} \cdot \rho(\nu, T)$  — 单个原子在单位时间内发生受激辐射过程的概率。

$B_{21}$  — 受激辐射系数

155

$A_{21}$ 、 $B_{21}$ 、 $B_{12}$  统称为爱因斯坦系数。

爱因斯坦从理论上得出:

$$B_{21} = B_{12} \rightarrow \rho B_{21} = \rho B_{12} \rightarrow W_{12} = W_{21}$$

$$A_{21} = \frac{8\pi h \nu^3}{C^3} B_{12} \rightarrow A_{21} \text{ 大, } B_{12} \text{ 和 } B_{21} \text{ 也大}$$

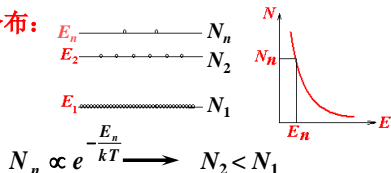
爱因斯坦的受激辐射理论为六十年代初实验上获得激光奠定了理论基础。

156

## 二. 粒子数布居反转 (population inversion)

### 1. 为何要粒子数布居反转

由大量原子组成的系统, 在温度不太低的平衡态, 原子数目按能级的分布服从玻耳兹曼统计分布:



但要产生光放大必须  $N_2 > N_1$ , 这是因为,

157

能量为  $E_2 - E_1$  的入射辐射可引起两种过程:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{受激辐射} \left( \frac{dN_{21}}{dt} \right)_{\text{受激}} = B_{21}\rho(\nu, T)N_2 = W_{21}N_2 \\ \text{吸收} \left( \frac{dN_{12}}{dt} \right)_{\text{吸收}} = B_{12}\rho(\nu, T)N_1 = W_{12}N_1 \end{array} \right.$$

要产生光放大必须  $\left( \frac{dN_{21}}{dt} \right)_{\text{受激}} > \left( \frac{dN_{12}}{dt} \right)_{\text{吸收}}$

因为  $B_{21} = B_{12} \rightarrow W_{21} = W_{12}$

$\therefore$  必须  $N_2 > N_1$  —— 粒子数布居反转

158

### 2. 粒子数布居反转 (简称粒子数反转) 举例

粒子数反转态是非热平衡态。

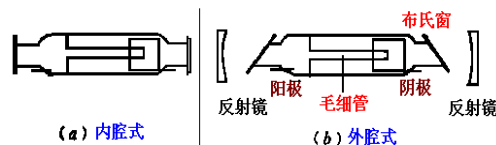
为了促使粒子数反转的出现, 必须用一定的手段去激发原子体系。这称为“泵浦”或“抽运”。激发的方式可以有光激发和原子碰撞激发等。

为了有利于粒子数反转, 激活物质应满足:

- ▲ 有三能级或三能级以上的能级系统;
- ▲ 上能级应为“亚稳态” (自发辐射系数小);
- ▲ 下能级不应是基态, 而且对下能级的自发辐射要大。

159

[例] He - Ne 气体激光器的粒子数反转



He 是辅助物质, Ne 是激活物质, He 与 Ne 之比为 5:1 ~ 10:1。(电子的碰撞使 He 原子被激发的概率比 Ne 原子被激发的概率大)

演示 He - Ne 激光器的结构

160

### He - Ne 激光管的工作原理

- ◆ 由于电子的碰撞, He 被激发 (到  $2^3S$  和  $2^1S$  能级) 的概率比 Ne 原子被激发的概率大;
- ◆ He 的  $2^3S$  和  $2^1S$  这两个能级都是亚稳态, 很难回到基态, 使得在 He 的这两个激发态上集聚了较多的原子;
- ◆ 由于 Ne 的  $5S$  和  $4S$  与 He 的  $2^1S$  和  $2^3S$  的能量几乎相等, 当两种原子相碰时非常容易产生能量的“共振转移”;
- ◆ 在碰撞中 He 把能量传递给 Ne 而回到基态, Ne 则被激发到  $5S$  或  $4S$ ;

161

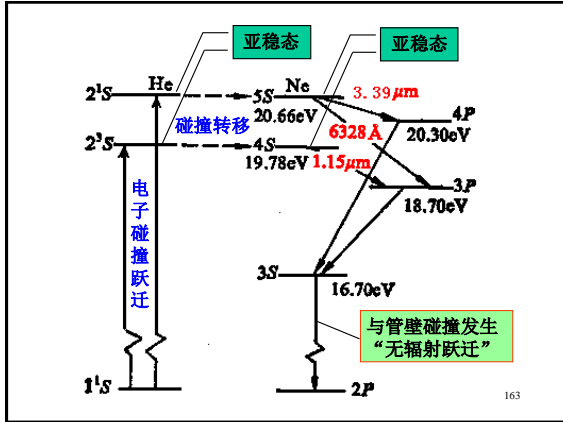
注:  $2^3S$  中, S 表示所有电子的角动量为 0, 2 代表  $n=2$ , 3 表示自旋度并 3

- ◆ 要产生激光, 除了增加上能级的粒子数外, 还要设法减少下能级的粒子数。

正好 Ne 的  $5S$ ,  $4S$  是亚稳态, 下能级  $4P$ ,  $3P$  的寿命比上能级  $5S$ ,  $4S$  要短得多, 这样就可以形成粒子数的反转。

- ◆ 放电管做得比较细 (毛细管), 可使原子与管壁碰撞频繁。借助这种碰撞,  $3S$  态的 Ne 原子可以将能量交给管壁发生“无辐射跃迁”, 从而回到基态, 这就及时减少了  $3S$  态的 Ne 原子数, 有利于下能级  $4P$  与  $3P$  态的抽空。

162



◆ Ne原子可以产生多条激光谱线，其中最  
最强的三条（标在了能级图中）是：

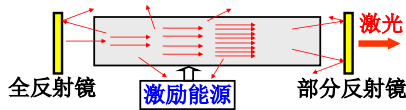
0.6328μm — 红光  
1.15 μm } — 红外  
3.39 μm }

它们都是从亚稳态到非亚稳态和非基态  
之间发生的，因此较易实现粒子数反转。

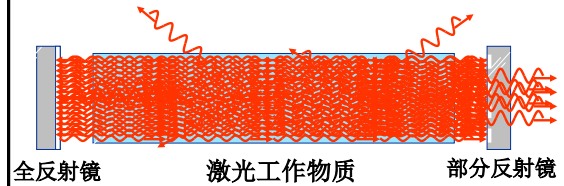
164

### 三. 光学谐振腔 (optical harmonic oscillator)

为了加强光放大，受激辐射光需要反复通过  
激活物质，这就需要在激活物质两侧有两个反  
射镜，构成一个“光学谐振腔”。



用光学谐振腔产生光振荡，实现光放大的  
过程，可以示意如下：



#### 1. 光学谐振腔的作用

- (1) 使激光具有极好的方向性（沿轴线）；
- (2) 增强光放大作用（相当延长了工作物质）；
- (3) 使激光具有极好的单色性（选频）。

#### 2. 光学谐振腔的选频

在光学谐振腔的作用下可形成纵模和横模。

##### (1) 纵模 (longitudinal mode)

沿光学谐振腔纵向（轴波）形成的每一种  
稳定的光振动（驻波）称为一个纵模。

167

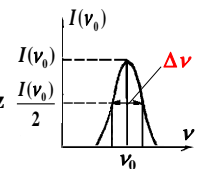
谱线是有一定的宽度的。例如，Ne原子  
的0.6328 μm谱线的频率

宽度为  $\Delta\nu \approx 1.3 \times 10^9 \text{ Hz}$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^8}{0.6328 \times 10^{-6}} \approx 5 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{1.3 \times 10^9}{5 \times 10^{14}} \approx 3 \times 10^{-6}$$

而为什么He - Ne激光器输出激光的  $\frac{\Delta\nu}{\nu}$  会  
小到  $10^{-15}$  呢？



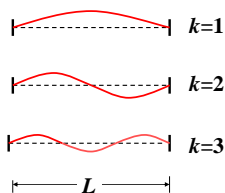
这是因为光在谐振腔两端来回反射要产生干涉，而相长干涉才能有输出，条件为：

往返光程  $2nL = k\lambda_k$  ( $k=1, 2, 3, \dots$ )

$n$  — 谐振腔内工作物质的折射率

$\lambda_k$  — 真空中的波长

$$\lambda_k = \frac{2nL}{k}$$



169

可以存在的纵模频率为  $\nu_k = \frac{c}{\lambda_k} = k \frac{c}{2nL}$

相邻两个纵模频率的间隔为  $\Delta\nu_k = \frac{c}{2nL}$

数量级估计： $L \sim 1\text{m}$ ；

$n \sim 1.0$ ；

$c \sim 3 \times 10^8 \text{ m/s}$

$$\Delta\nu_k = \frac{c}{2nL} = \frac{3 \times 10^8}{2 \times 1 \times 1} = 1.5 \times 10^8 \text{ Hz}$$

170

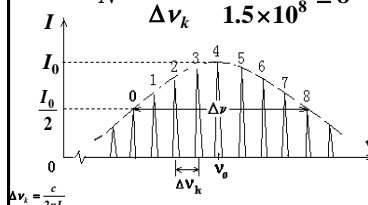
而氦氖激光器  $0.6328 \mu\text{m}$  谱线的宽度为：

$$\Delta\nu = 1.3 \times 10^9 \text{ Hz}$$

因此，在  $\Delta\nu$  区间中，可以存在的纵模个数为：

$$N = \frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_k} = \frac{1.3 \times 10^9}{1.5 \times 10^8} \cong 8$$

通过缩短腔长和控制反射镜膜厚等手段可使输出纵模个数减少。



171

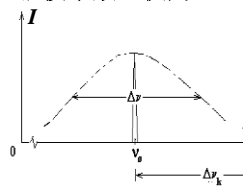
例如利用缩短腔长来加大  $\Delta\nu_k$ ，可以使  $\Delta\nu$  区间中只存在一个纵模频率。

如上述 He-Ne 激光器  $L$  从  $1\text{m}$  缩短到  $0.1\text{m}$ ，则  $\Delta\nu_k$  要增大到 10 倍，在  $\Delta\nu$  区间中可能存在的纵模个数  $N$  仅为 1。

从而获得了线宽极窄的  $0.6328 \mu\text{m}$  谱线激光输出，极大地提高了单色性。

(但损失了光强)

此外，还可在腔内插入 F-P 标准具选频。



172

(2) 横模 (transverse mode)：激光光强沿谐振腔横向的每一种稳定的分布模式。

激光横模形成的主要因素是谐振腔两端反射镜的衍射作用和初始自发辐射的多样性。

某些激光横模的光强分布：

	基模模	高阶横模		
中心对称				
旋转对称				

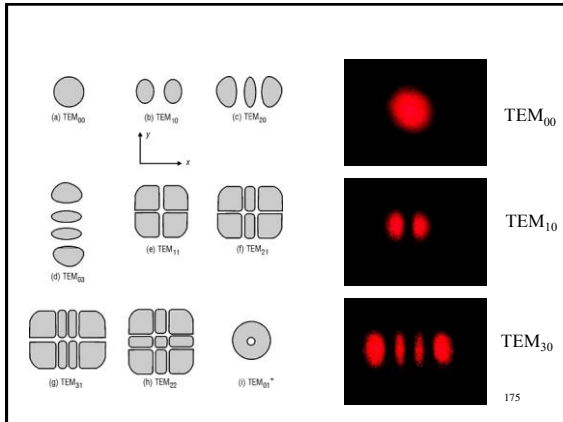
173

纵模是与激光腔长度相关的，所以叫做纵模，是描述激光频率的。理论上激光腔内可以产生无数个等间距频率的光，但由于增益介质只对特定频率的光产生最大增益，其他频率的光被抑制掉，所以，激光器一般仅输出一个特定频率的激光。纵模是指频率而言的

横模是从电磁场的角度来分析激光的电场分布状况的。纵模是从频率的角度来分析激光频谱的分布状况的

横模描述的是激光光斑上的能量分布情况，横模可以从激光束横截面上的光强分布看出来

174



基横模光束质量高，高阶横模输出功率大。在没有特殊要求的情况下，通常都选择基横模输出。

**基横模输出的特点：**亮度高、发散角小、在激光光束的横截面上径向光强分布较均匀、横截面上各点的位相相同，空间相干性最好。

调节谐振腔可抑制高阶横模，在谐振腔中插入半径略大于基横模半径的光阑，也可得到基横模的输出。

#### 四. 小结激光器的三个主要组成部分的作用

##### 1. 激活介质

有合适的能级结构，能实现粒子数反转。

##### 2. 激励能源

使原子激发，维持粒子数反转。

##### 3. 光学谐振腔

保证光放大，使激光有良好的方向性和单色性。

#### 五. 激光器的种类

**按工作物质分：**

**固体**

如 红宝石  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Nd玻璃:YAG

**液体**（如某些染料；可以调频）

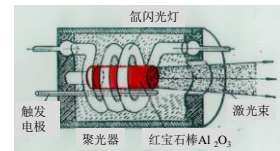
**气体**（如He-Ne,  $\text{CO}_2$ ）

**半导体**（如砷化镓 GaAs）

**按工作方式分：**

**连续式**（功率可超过  $10^3 \text{ W}$ ）

**脉冲式**（峰值功率可达约  $10^{14} \text{ W}$ ）



#### 六. 激光的特点

##### 1. 相干性极好

- ◆ 时间相干性好（相干长度长）；
- ◆ 空间相干性好，激光波面上各个点可以做到都是相干的（如基横模）。

##### 2. 方向性极好

发散角可小到  $\sim 10^{-4} \text{ rad}$  ( $\sim 0.1'$ )

投射到月球（离地球38万公里）光斑直径仅约2公里，测地——月距离精度达几厘米。

##### 3. 亮度和强度极高：

**亮度：**  $B > 10^{16} \text{ W/m}^2 \cdot \text{Sr} \sim 10^{10} B_{\text{太阳}}$

**光源亮度：**

$$B = \frac{\Delta p}{\Delta S \cdot \Delta \Omega}$$

**强度：** 聚焦状态可达到  $I > 10^{17} \text{ W/cm}^2$

脉冲瞬时功率可达  $\sim 10^{14} \text{ W}$

可产生  $10^8 \text{ K}$  的高温，引起核聚变



## 七. 应用

激光的应用已遍及科技、工农业、医疗、军事、生活等各个领域，这里只列举几个方面：

### ▲利用激光高强度、良好的聚焦性（平行性）：

#### ★ 加工：

**钻孔（烧穿）：**效率高，可加工硬质合金钻石等。

**焊接（烧熔）：**迅速、非接触，可在大气中进行。

**切割（连续打孔）：**如芯片电路的准确分割，调节精密电阻，绘制集成电路图，刻制光栅等。

181

★ **测量：**准直、测距等。

★ **医疗：**激光手术刀，血管内窥镜，治癌等。

★ **军事：**激光制导，激光炮等。

★ **核技术：**激光分离同位素（还利用了频率准确的特点），激光核聚变（ $10^7 - 10^9 \text{K}$ ，多束激光汇聚到氘-氚小弹丸上）等。

### ▲利用激光极好的相干性：

★ **测量：**精密测长、测角，测流速（ $10^{-5} - 10^4 \text{m/s}$ ），准确测定光速  $c$ （定义  $1\text{m} = c / 299752458$ ），定向（激光陀螺），测电流电压（磁光效应），激光雷达（分辨率高，可测云雾）等。

182

★ **探测：**微电子器件表面探测（激光-原子力显微镜可测25个原子厚度的起伏变化），单原子探测（利用光谱分析能测出 $10^{20}$ 个原子中的一个原子），分子雷达（可探测活细胞内的新陈代谢过程）。

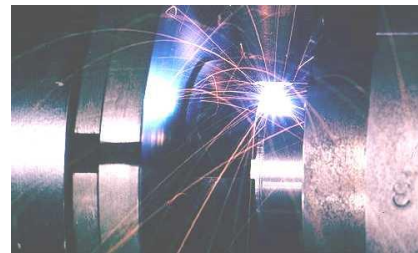
★ **全息技术：**全息存储，全息测量，全息电影，全息摄影等。

★ **激光光纤通讯：**载波频率高（ $10^{11} - 10^{15} \text{Hz}$ ），信息容量大，清晰，功耗小，抗干扰性强。

演示  $\text{CO}_2$ 激光器

183

## 激光焊接



高能激光（能产生约 $5500^\circ\text{C}$ 的高温）把大块硬质材料焊接在一起

184

## 用激光使脱落的视网膜再复位



（目前已是常规的医学手术）

185

## 用脉冲的染料激光（波长 $585\text{nm}$ ）处理皮肤色素沉着

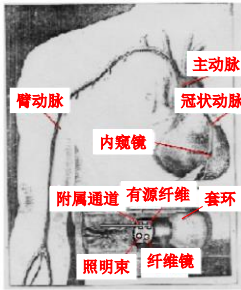


处理前

处理后

186

## 激光手术刀（不开胸，不需住院）



- ◆ 照明束 — 照亮视场
- ◆ 纤维镜激光光纤 — 成像
- ◆ 有源纤维强激光 — 使堵塞物熔化
- ◆ 附属通道（可注入气或液）— 排除残物以明视线
- ◆ 套环（可充、放气）— 阻止血流或使血流流通

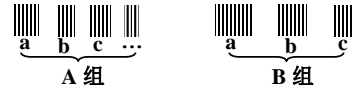
187

## \* § 28.9 分子光谱简介

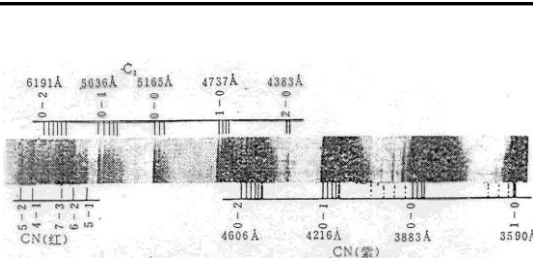
### 一. 分子的带状光谱

分子激发  $\left\{ \begin{array}{l} \text{碰撞激发—放电管} \\ \text{热激发—燃烧、电弧} \\ \text{光激发—光照} \end{array} \right\} \rightarrow \text{分子光谱}$

光谱特点 — 带状（发射谱、吸收谱）



188



空气中碳电弧的  $C_2$  和 CN 分子的带状光谱

图中 1-0, 0-0, 0-1 等是各类谱带的标记，每一个这样的符号与一个光谱带相对应。

189

### 二. 分子光谱的产生

电子运动  $E_e$   
分子振动  $E_v$   
分子转动  $E_r$

$$E = E_e + E_v + E_r$$

以下讨论的前提是：

- ▲ 不考虑核内部运动（设不发生核能级跃迁）
- ▲ 不考虑整个分子的平动（∴ 能量连续）
- ▲ 忽略运动间的相互作用

190

### 1. 电子能级 $E_e$

内层电子在形成分子时状态不变，仍可用原子中的四个量子数描写。

外层电子受各原子核的作用， $\bar{L}$  不再守恒，不能用  $n, l$  等量子数描写，情况较复杂。

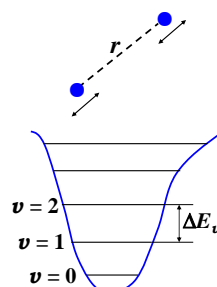
$$\Delta E_e : 10^{-1} - 10^1 \text{ eV}$$

$$\lambda : 10^0 - 10^{-2} \mu\text{m}$$

（主要在可见光和紫外区）

191

### 2. 振动能级 $E_v$



谐振子  $E_v = (v + \frac{1}{2})h\nu$   
 $v = 0, 1, 2, \dots$

$$\Delta v = \pm 1$$

$$\Delta E_v : 10^{-2} - 10^{-1} \text{ eV}$$

$$\lambda : 10^2 - 10^4 \mu\text{m}$$

（中、近红外）

实际上分子振动不是理想谐振子，势阱两边非对称，能级也不完全等间距。

192



### 3. 转动能级 $E_r$

转动惯量  $I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$

$$E_r = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{(I \omega)^2}{2I} = \frac{|\bar{J}|^2}{2I}$$

$$J = \sqrt{j(j+1)} \hbar \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

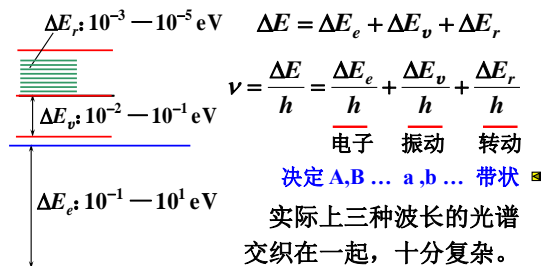
$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) \quad \Delta j = \pm 1$$

$$\Delta E_r = E_{r(j+1)} - E_{r(j)} = 2(j+1) \frac{\hbar^2}{2I} \sim 10^{-3} - 10^{-5} \text{ eV}$$

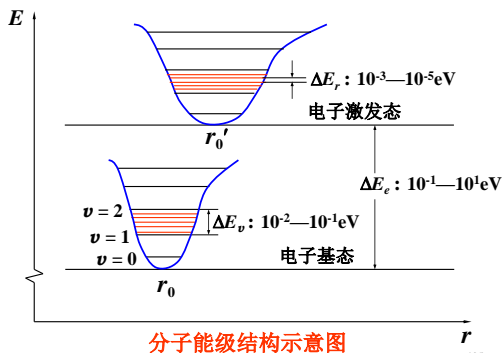
$$\lambda: 10^2 - 10^4 \mu\text{m} \text{ (远红外、微波)}$$

193

### 4. 同时考虑电子、转动、振动能级

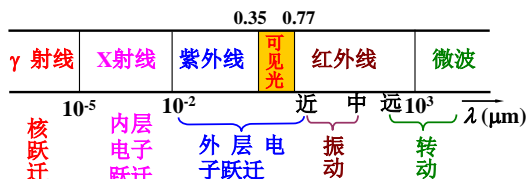


194



195

### 三. 分子、原子发射光谱



在可见光和中、近红外波段存在如下的“大气窗口”：

$$0.3 \sim 2.5 \mu\text{m}, \quad 3.2 \sim 4.8 \mu\text{m}, \quad 8 \sim 13 \mu\text{m}$$



第二十八章结束

196

### 类氢原子能级

比如说固体中的激子 (exciton)

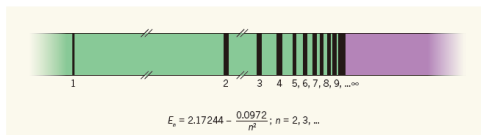


Figure 1 | The spectral signatures of excitons. The diagram shows the spectral absorption dips (black) associated with the hydrogen-like transitions of Wannier-Mott excitons in a copper oxide crystal. In their historic 1952 experiment<sup>4</sup>, Gross and Karpyew identified the eight dips that correspond to transition energies  $E_n$  with  $n = 2, 3, \dots, 9$ . The transition with energy  $E_1$  is forbidden by optical-selection rules and cannot be observed. Kuzmierzuk *et al.*<sup>5</sup> have observed excitons in a natural crystal of copper oxide with  $n$  as large as 25. The energies are given in eV.

197

A historic experiment redesigned, Nature 514 (2014) 313