前　言

从1979年到1988年，由诺贝尔奖金获得者、著名物理学家李政道教授倡导，国家教委举办了中国—美国联合招考物理研究生项目(China-United States Physics Examination and Application Program)，简称CUSPEA．这是一个在全国范围内挑选赴美攻读物理博士学位研究生的竞赛活动，它也是我们的高等教育从某一个侧面显示力量走向世界的一个机会．国内各主要高等院校均曾积极投入．10年来，通过这种选拔，我国共派出赴美留学生915人．这些学生在美国几十所著名的大学里，在与美国的以及来自世界各地的大学生的角逐中，勤奋好学，谦恭聪慧，成绩突出，表现非凡，引起了美国教授们和各界人士的惊讶和赞叹．

和国内其他兄弟院校一样，中国科学技术大学也把CUSPEA看作是立足国内、走向世界的渠道之一，是总结自己经验，吸取外国长处，提高物理教学水平，培养有国际竞争能力的高水平大学生的一个契机．几年来，结合我校教育改革，我们搜集了大量美国及其他西方国家教育方面的资料，研究了他们的教学计划、教学方法、课程设置、教材教学法、试题安排等．在此基础上，我们一方面重点地剖解了美国主要院校的研究生入学试题，其结果便是我校出版的7卷《美国物理试题与解答》；另一方面，我们集中钻研了美国及其他西方国家的流行教材，参考了近代的有关文献和试题，结合自己的实际经验和我校学生的特点，编写了一套讲义，在我校的物理辅导班上付诸实践．10年来，中国科学技术大学共考取CUSPEA留学生219名，占全国总录取人数的23.9%；学校的物理教学水平普遍大为提高，其它学科也相应取得教益．

中国科学技术大学物理辅导班是教育改革的试验，它的目的

是使有了一定大学物理基础的同学，经过强化培训，物理水平得到大范围、大幅度的提高。因此这套讲义不同于一般的教材，它是在稍高层次上的一个精深循环。我们力求使它能新一些，融合进世界科技的最新发展，把物理前沿的课题或发现经适当加工或简化后作为基础物理的例题；宽一些，尽量打破物理各学科之间的界限而着重交叉衔接，综合地采用物理中的内容和手段；高一些，从更高的观点来统一地分析以前学过的种种物理规律和问题；实一些，强调灵活应用物理基本原理去分析解决具体的问题，注重实际动手能力。总之，这套讲义力图使我们的物理教学更物理化，更近代化，因而也就更国际化了。

这套丛书《高等物理精编》就是从我校物理辅导班的讲义中选出来的一部分。它对一般理科大学的学生特别是打算深化自己物理知识的同学们是很好的参考资料，对志愿报考研究生或准备出国留学的同学是一本难得的复习精要，对物理教师和其他领域的物理工作者也会起到有益的借鉴作用。

本丛书是我国“改革开放”政策的产物，是我国高等教育面向世界、面向未来、面向现代化的大潮中的一朵浪花。抛砖引玉，我们希望它能在促进我国物理教学的改革，提高物理教学水平，推动物理教材的更新和建设中作出一定的贡献。当然，囿于水平和时间，错误或不当之处在所难免，我们随时准备听取读者诸君的宝贵意见。

本丛书共分5卷，各卷内容和作者分别为：第一卷，经典力学、电磁学、电动力学（程稼夫、胡友秋、尤峻汉）；第二卷，相对论物理、热力学和统计物理（张家铝、曹烈兆、陈兆甲）；第三卷，光学、原子物理（郭光灿、金怀诚、谢建平）；第四卷，量子力学、核物理、粒子物理（朱栋培、张永德、徐克尊、范扬眉、许咨宗）；第五卷，天体物理、电路分析、脉冲分析（周又元、仝茂达、马善贤）。

《高等物理精编》丛书编委会

1989年6月

目　　录

第一篇　经典光学

前言……（1）

1　几何光学……（3）

1.1　几何光学的基本定律……（3）

1.2　光学系统的物像关系……（6）

1.3　光度学……（12）

1.4　光学仪器……（18）

2　光波的基本性质……（26）

2.1　光波的表示方法……（27）

2.2　波的迭加……（30）

2.3　单色波的概念……（33）

2.4　相干迭加的条件……（34）

2.5　相速和群速……（38）

3　干涉……（41）

3.1　相干光产生的方法……（41）

3.2　分波前法干涉……（44）

3.3　薄膜(薄板)干涉……（48）

3.4　迈克尔逊干涉仪……（55）

3.5　多光束干涉和F-P干涉仪……（58）

3.6　光场的相干性……（66）

4　衍射……（75）

4.1　惠更斯—菲涅尔原理……（75）

4.2　菲涅尔衍射……（78）

4.3　夫琅和费衍射……（84）

4.4　光学仪器的分辨本领……（87）

4.5　光栅衍射……（89）

5 偏振 …… (102)
5.1 光场的五种偏振状态 ……(102)
5.2 马吕斯定理 ……(106)
5.3 双折射 ……(107)
5.4 各种偏振态的判别法 ……(112)
5.5 电光效应和磁光效应 ……(118)
5.6 偏光干涉 ……(121)

第二篇 量子光学

1 现代光学基础 …… (127)
1.1 光的吸收、色散和散射 ……(127)
1.2 热辐射 ……(129)
1.3 光的波粒二象性 ……(131)
1.4 爱因斯坦辐射理论 ……(133)
2 激光 ……(137)
2.1 激光的基本原理 ……(137)
2.2 选模 ……(143)
2.3 超短脉冲 ……(146)
2.4 非线性光学 ……(149)
3 相干性 …… (151)
3.1 经典相干性 ……(151)
3.2 强度相关实验 (HBT 实验) ……(152)
3.3 光子相关光谱学 ……(154)
3.4 完全相干光的定义 ……(155)
3.5 相干性的量子理论 ……(155)
3.6 相干态 ……(158)
3.7 物理学中的相干态 ……(161)
4 光场的量子性 …… (163)
4.1 Jaynes-Cummings 模型(J-C 模) ……(163)
4.2 Dressed 原子 ……(164)
4.3 压缩态 (squeezed state) ……(165)

4.4 非经典光场 ……(167)

第三篇 原子物理

1 Rutherford 的核式原子模型 ……(171)
1.1 模型提出时的物理背景 ……(171)
1.2 Rutherford 的 α 粒子散射实验和原子的核式模型 ……(172)
1.3 核式模型的稳定性 ……(173)
1.4 带电粒子的小角散射 ……(174)
2 Bohr-Sommerfeld 理论 ……(177)
2.1 理论提出时的物理背景 ……(177)
2.2 Bohr 的基本假设 ……(178)
2.3 几项修正 ……(180)
2.4 Bohr 理论的成功与失败 ……(181)
2.5 Sommerfeld 对 Bohr 理论的发展和角动量量子数 n_θ 和磁量子数 m 的引入 ……(182)
2.6 量纲法导出基态氢原子的重要物理量 ……(182)
2.7 原子核有限体积引起的修正和 μ 介子原子 ……(183)
2.8 电子偶素和奇偶素 ……(187)
3 碱金属原子和光谱的精细结构 ……(191)
3.1 碱金属原子及其光谱 ……(191)
3.2 碱金属和氢原子光谱的精细结构 ……(192)
3.3 氢原子的精细结构 ……(194)
3.4 自旋-轨道耦合能 ΔE_{ls} 的半经典图像 ……(197)
3.5 Rydberg 原子 ……(197)
3.6 Rydberg 原子的奇特性质 ……(199)
3.7 Rydberg原子的产生方法 ……(199)
3.8 Rydberg原子的检测 ……(202)
3.9 Rydberg 原子研究的若干应用 ……(205)
3.10 精确测量精细结构常数的一个新方法：量子化Hall效应 ……(206)
4 多电子原子 ……(213)

4.1 中心场近似 ……(213)
4.2 L-S耦合，$H_1 \gg H_2$ 的情形 ……(215)
4.3 j-j耦合，$H_2 \gg H_1$的情形 ……(226)
4.4 中间情形 ……(230)
4.5 成对耦合 (pair coupling) ……(230)
4.6 跃迁几率和谱线强度 ……(232)
4.7 双光子跃迁 ……(237)
5 外场中的原子 ……(239)
5.1 弱场情形：反常 Zeeman 效应 $H_2 \gg W$ ……(240)
5.2 强场情形：Paschen-Back 效应 $H_1 > W > H_2$ ……(242)
5.3 利用微扰方法的统一处理 ……(245)
5.4 j-j 耦合下的 Zeeman 效应 ……(247)
5.5 电子自旋共振 (ESR) ……(247)
5.6 双共振与光泵 ……(249)
5.7 自旋回波 ……(251)
5.8 电场中的原子，Stark效应 ……(260)
5.9 在外场中的 Rydberg 原子 ……(263)
5.10 Landé g 因子的测量 ……(271)
6 超精细结构 (hfs) ……(282)
6.1 原子核的角动量及其磁矩 ……(282)
6.2 超精细结构的实例 ……(284)
6.3 在外磁场中的 hfs ……(286)
6.4 核自旋和磁矩的测量，Rabi 实验 ……(292)
6.5 核磁共振 (NMR) 和 ESR 的超精细结构 ……(293)
6.6 关于超精细结构的量子力学处理 ……(297)
6.7 电四极矩 ……(300)
7 分子和分子光谱 ……(305)
7.1 分子结合的分类 ……(306)
7.2 离子键 ……(306)
7.3 Van der Waals 相互作用 ……(308)
7.4 分子轨道理论简介 (MO) ……(309)
7.5 双原子分子的振动和转动，绝热近似 ……(320)

7.6 分子的转动能级和光谱 ……(325)
7.7 双原子分子的振动-转动谱 ……(328)
7.8 多原子分子的振动谱 ……(334)
7.9 双原子分子电子态之间的跃迁 ……(335)
7.10 Frank-Condon原理 ……(338)
7.11 分子某些物理量的量级估计 ……(340)
7.12 Raman散射 ……(342)
7.13 核的统计性质对同核双原子分子的能级布居和光谱的影响
……(347)

第一篇　经典光学

谢建平　郭光灿　编著

1 几何光学

1.1 几何光学的基本定律

在光学中，可以忽略波长，即λ趋近于零极限情况的这一分支，称为几何光学．它是以几个基本定律为基础的：光的直线传播，光的反射和折射定律．它们所描述的是关于光能量的传播方向即光线方向的问题，因而可用几何学语言来表述．几何光学有着广泛的应用，是光学仪器设计的主要基础，其适用范围是光学仪器的口径远大于波长($D \gg \lambda$)．

1) **光的直线传播定律** 光在均匀介质中沿直线传播．

2) **光的反射定律** 反射光线、入射光线都在入射面内，分列法线两侧，反射角i'＝入射角i．

3) **光的折射定律** 折射光线、入射光线在入射面内，折射角满足斯涅耳定律

$$n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2, \tag{1.1}$$

其中n_1和n_2分别为入射光和折射光所在空间的介质折射率，i_1和i_2分别为入射角和折射角．

4) **全反射定律** 光从光密媒质传播到光疏媒质，入射角i_1大于临界角i_c时，

$$\sin i_c = \frac{n_2}{n_1}, \quad n_2 < n_1, \tag{1.2}$$

入射光全部反射回第一种媒质，称为全反射．

5) **费马原理** 空间两点P_1和P_2之间光线的实际路径是光程$(\overline{P_1P_2})$为平稳的路径．所谓光程是折射率和路程的乘积，它是相同时间内光在真空中行走的路程，即

$$\overline{P_1P_2} = \int_{P_1}^{P_2} n\,ds. \tag{1.3}$$

那么费马原理可表示为

$$\delta(\overline{P_1P_2}) = \delta\left(\int_{P_1(L)}^{P_2} n\,ds\right) = 0, \tag{1.4}$$

式中L表示P_1到P_2之间各种可能的路径，δ是变分符号．平稳路径系指光程为极小、极大或恒定值的路径．费马原理通常又叫做最短光程原理和最小时间原理．

现在我们考察一下$\lambda\to 0$或波矢$k=\frac{2\pi}{\lambda}\to\infty$时光波的近似规律，即光线的位相和方向如何变化？

略去$e^{j\omega t}$项光的电磁场可用下式表示

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}) &= \boldsymbol{E}_0(\boldsymbol{r})\,e^{-jk_0\Phi(\boldsymbol{r})},\\ \boldsymbol{H}(\boldsymbol{r}) &= \boldsymbol{H}_0(\boldsymbol{r})\,e^{-jk_0\Phi(\boldsymbol{r})}, \end{aligned}\right\} \tag{1.5}$$

其中$\Phi(\boldsymbol{r})$为光程，$\boldsymbol{r}$为光线上点的坐标．在无源空间(1.5)式满足麦克斯韦方程

$$\nabla\times\boldsymbol{E} = -j\omega\mu\boldsymbol{H},\quad \nabla\times\boldsymbol{H} = j\omega\varepsilon\boldsymbol{E}. \tag{1.6}$$

在$\lambda\to 0$或$k_0\to\infty$时，(1.6)的第一式左边近似为

$$\begin{aligned}\nabla\times\boldsymbol{E} &= \nabla\times\{\boldsymbol{E}_0(\boldsymbol{r})\,e^{-jk_0\Phi(\boldsymbol{r})}\} = [-jk_0\nabla\Phi(\boldsymbol{r})\\ &\quad\times\boldsymbol{E}_0(\boldsymbol{r})]e^{-jk_0\Phi(\boldsymbol{r})} + [\nabla\times\boldsymbol{E}_0(\boldsymbol{r})]e^{-jk_0\Phi(\boldsymbol{r})}\\ &\approx[-jk_0\nabla\Phi(\boldsymbol{r})\times\boldsymbol{E}_0(\boldsymbol{r})]e^{-jk_0\Phi(\boldsymbol{r})},\end{aligned}$$

则有

$$\left.\begin{aligned} k_0\nabla\Phi(\boldsymbol{r})\times\boldsymbol{E}_0(\boldsymbol{r}) &= \omega\mu\boldsymbol{H}_0(\boldsymbol{r}),\\ k_0\nabla\Phi(\boldsymbol{r})\times\boldsymbol{H}_0(\boldsymbol{r}) &= -\omega\varepsilon\boldsymbol{E}_0(\boldsymbol{r}). \end{aligned}\right\} \tag{1.7}$$

在光线各点上$\boldsymbol{E}_0$、$\boldsymbol{H}_0$和$\boldsymbol{k}(\boldsymbol{r})$相互正交成右手螺旋定则，

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{k}(\boldsymbol{r})\times\boldsymbol{E}_0(\boldsymbol{r}) &= \omega\mu\boldsymbol{H}_0(\boldsymbol{r}),\\ \boldsymbol{k}(\boldsymbol{r})\times\boldsymbol{H}_0(\boldsymbol{r}) &= -\omega\varepsilon\boldsymbol{E}_0(\boldsymbol{r}). \end{aligned}\right\} \tag{1.8}$$

由(1.7)和(1.8)式可知，

$$\boldsymbol{k}(\boldsymbol{r}) = k_0\nabla\Phi(\boldsymbol{r})\ \text{或}\ \boldsymbol{k}(\boldsymbol{r}) = \nabla k_0\Phi(\boldsymbol{r}). \tag{1.9}$$

欲使(1.7)式有非零解，$\boldsymbol{E}_0(\boldsymbol{r})$、$\boldsymbol{H}_0(\boldsymbol{r})$的系数所成的行列式

应为零，

$$\mathrm{Det}\begin{bmatrix}\nabla k_0\Phi(\boldsymbol{r})\times & -\omega\mu\\ \omega\varepsilon & \nabla k_0\Phi(\boldsymbol{r})\end{bmatrix}=0. \tag{1.10}$$

在各向同性介质中，ε、μ 为标量，上式变成

$$|\nabla k_0\Phi(\boldsymbol{r})|^2=k^2(\boldsymbol{r}), \tag{1.11a}$$

其中 $k(\boldsymbol{r})=\omega^2\mu\varepsilon=k_0^2n^2(\boldsymbol{r})$，上式可简化为

$$|\nabla\Phi(\boldsymbol{r})|=n(\boldsymbol{r}). \tag{1.11b}$$

(1.10) 式是关于光线光程的方程称为程函方程，(1.11)式为各向同性介质的程函方程.

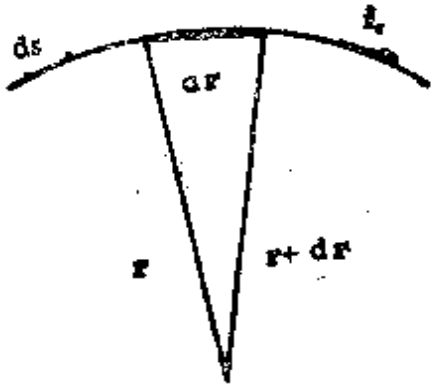


图 1.1 光线方程推导示意图

如图 1.1 所示的光线，$\boldsymbol{r}$ 为光线上某点的坐标，$\boldsymbol{s}$ 和 $\boldsymbol{k}$ 同方向，$\mathrm{d}s$ 为光线上的线元，$\boldsymbol{i}_s$ 为光线的单位矢量，它为

$$\boldsymbol{i}_s=\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}s}. \tag{1.12}$$

(1.9)式变为

$$\nabla\Phi(\boldsymbol{r})=\boldsymbol{i}_sn(\boldsymbol{r}), \tag{1.13}$$

则有

$$\frac{\mathrm{d}\Phi(\boldsymbol{r})}{\mathrm{d}s}=n(\boldsymbol{r}). \tag{1.14}$$

将(1.13)式对 s 求导数得到

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}s}(\nabla\Phi(\boldsymbol{r}))=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}s}(\boldsymbol{i}_sn(\boldsymbol{r})),$$

其左边为 $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}s}(\nabla\Phi(\boldsymbol{r}))=\nabla\left(\frac{\mathrm{d}\Phi(\boldsymbol{r})}{\mathrm{d}s}\right)=\nabla n(\boldsymbol{r})$；由于 $\boldsymbol{i}_s=\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}s}$，右边就为 $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}s}(\boldsymbol{i}_sn(\boldsymbol{r}))=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}s}\left(n(\boldsymbol{r})\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}s}\right)$. 上式变为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}s}\left[n(\boldsymbol{r})\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}s}\right]=\nabla n(\boldsymbol{r}). \tag{1.15}$$

这称为光线微分方程，由 $n(\boldsymbol{r})$ 的分布和初始条件可得出路径. 在各向同性的均匀介质中，$\nabla n(\boldsymbol{r})=0$，由 (1.15) 式知，$n\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}s}=$常数，光线的坐标 $\boldsymbol{r}$ 和路程 s 为线性关系，光为直线行进. 在非均匀介质中，光线路径一般为曲线，光线将向折射率大的方向偏转.

1.2 光学系统的物像关系

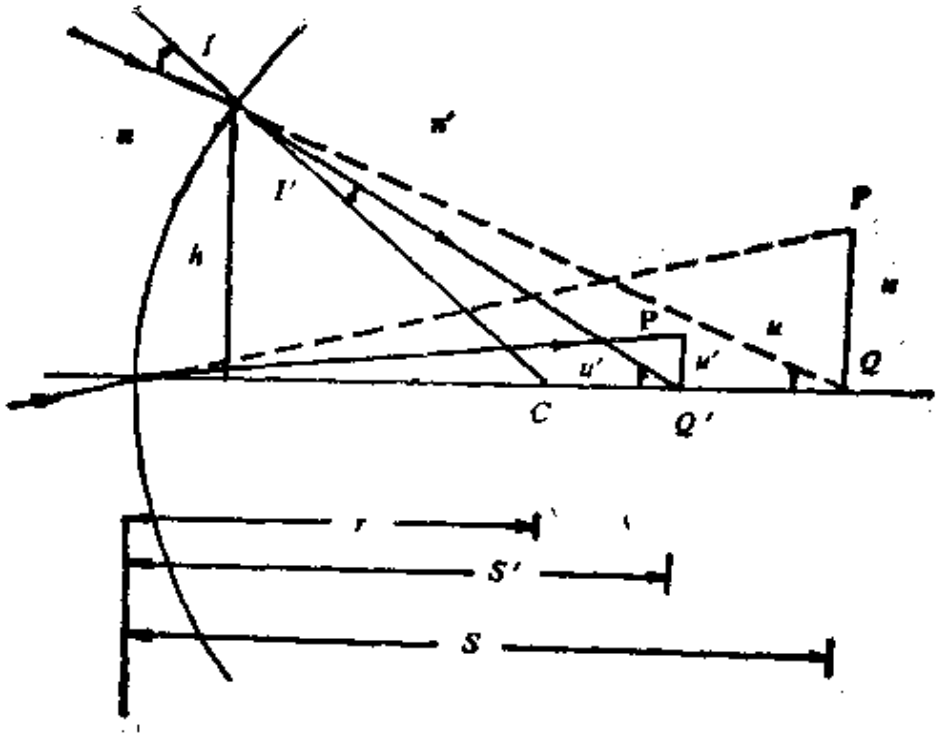
大多数光学仪器是由球心在同一直线上的一系列折射球面或反射球面组成的，称为共轴球面光学系统. 成像光束限制在光轴附近(光线孔径角在 2° 范围内)的近轴光线经球面折射后可成理想像，像相似于物. 光学系统的物像是指物像之间位置及大小的关系.

单球面折射的成像是光学系统成像作用的基本单元. 为了使分析结果有普适性，对光线坐标要用统一符号. 图 1.2 表示了各量的符号，图(a)和(b)分别表示了各量皆为正和皆为负值的情况. 由图 1.2(a)可知各量有下列几何关系：

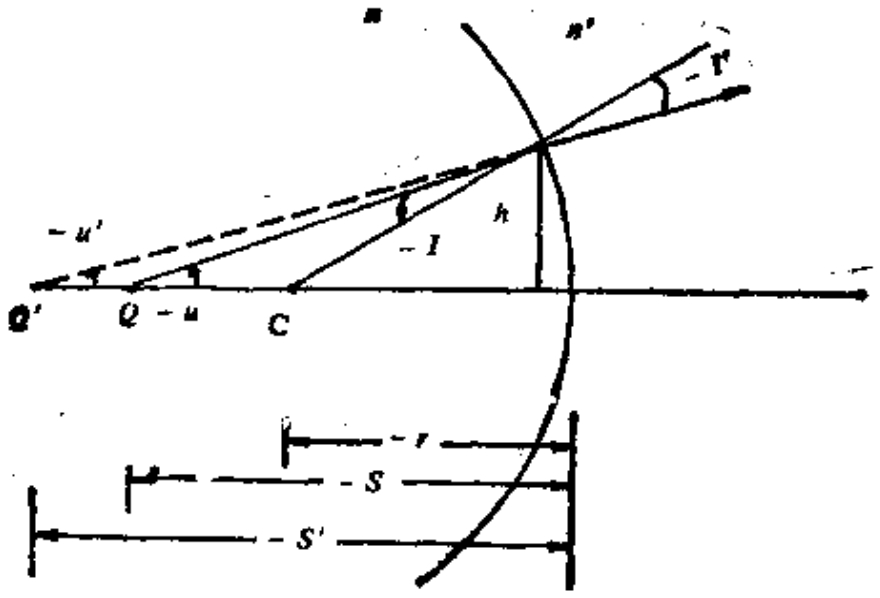
$$\left.\begin{aligned}&\sin I=\frac{S-r}{r}\sin U,\\&\sin I'=\frac{n}{n'}\sin I,\\&I'+U'=I+U,\\&S'=r\left(1+\frac{\sin I'}{\sin U'}\right).\end{aligned}\right\} \tag{1.16}$$

$$\left.\begin{aligned}&i=\frac{s-r}{r}u,\\&i'=\frac{n}{n'}u',\\&i'+u'=i+u,\\&s'=r\left(1+\frac{i'}{u'}\right).\end{aligned}\right\} \tag{1.17}$$

其中 I、U 和 I'、U' 分别为物像光线的入射角、折射角和孔径角，相应的小写量表示近轴光线的量. 由(1.17)式可得像距为



(a)



(b)

图 1.2　球面折射成像中各量的符号

$$s' = \frac{n'rs}{(n'-n)s+nr}, \tag{1.18}$$

近轴成像的像距 s' 由物距 s 和球面参数 n、n' 和 r 决定. (1.18) 式可变形为下列成像公式.

$$\frac{n'}{s'}-\frac{n}{s}=\frac{n'-n}{r}, \tag{1.19}$$

$$n'\left(\frac{1}{s'}-\frac{1}{r}\right)=n\left(\frac{1}{s}-\frac{1}{r}\right), \tag{1.20}$$

$$n'u'-nu=h\cdot\frac{n'-n}{r}=h\Phi,\ \Phi=\frac{n'-n}{r}, \tag{1.21}$$

$$f'_{(s=\infty)}=\frac{n'}{n'-n}r=n'/\Phi, \tag{1.22}$$

$$f_{(s'=\infty)}=-\frac{n}{n'-n}r=-n/\Phi,$$

$$\frac{f'}{s'}+\frac{f}{s}=1, \tag{1.23}$$

由图 1.2(a)的光路可知成像的横向放大率为

$$\beta=\frac{\mu'}{\mu}=\frac{s'u'}{s'u}=\frac{ns'}{n's}=\frac{nu}{n'u'}, \tag{1.24}$$

以及

$$nu\mu=n'u'\mu'. \tag{1.25}$$

上面各式中，(1.21)式为单球面的不变量，Φ为球面的光焦度，表示球面对光线的偏折能力. (1.23)为高斯成像公式，(1.25)式是拉格朗日—亥姆霍兹定理，$nu\mu$是转面不变量. 由上面分析知道，近轴成像的像距与光线孔径无关，可成理想像. 从(1.16)

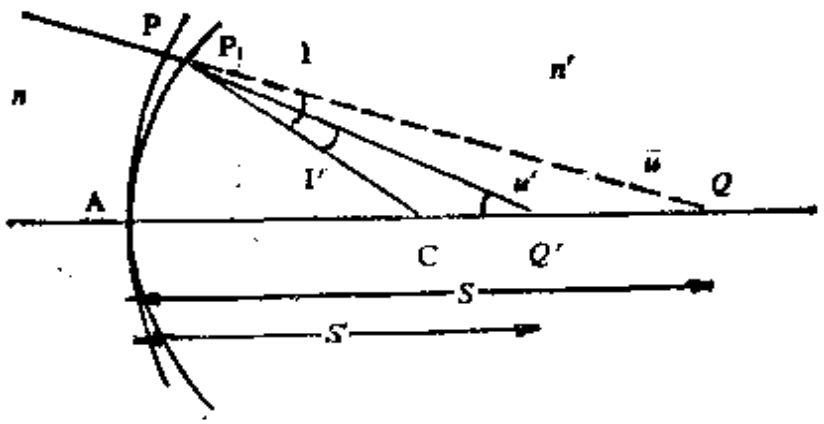


图 1.3 齐明点推导示意

式可看出不同U值的光线其像距不同，即有像差产生. 在图 1.3

中，欲以宽大光束成理想像，由费马原理知道，波面 AP 上各光线到像点 Q′ 的光程应相等．轴上光线光程为 $\overline{AQ'}=n'(AQ')$，孔径角为U的光线光程为 $\overline{PP_1Q'}=n(PP_1)+n'(P_1Q')$，它们的光程应相等．经过运算后为 $n'S'$

$$=nS+r\sin(I+U)\left[\frac{n'}{\sin u'}-\frac{n}{\sin u}\right],$$

要 S' 与孔径角U和u'无关，必须有

$$\sin u'=\frac{n}{n'}\sin u,\quad \frac{s'}{s}=\frac{n}{n'},$$

$$S=\frac{n'+n}{n}r,\quad S'=\frac{n'+n}{n'}r,\tag{1.26}$$

满足这样关系的物像点，称为齐明点．

由单球面成像公式计算出光学系统中第一面的像距 s_1'、像高 μ_1' 和像光线孔径角 u_1'，以此作为第二面的物和物光线，即

$$n_1'=n_2,\quad u_1'=u_2,\quad \mu_1'=\mu_2,$$

$$S_2=S_1'-d_{12},\tag{1.27}$$

计算出第二面的像及像方光线．这样可得到最后的物像关系，这称为光线追跡．(1.27) 式的 d_{12} 等表示相邻两球面的轴上距离．

光学系统的物像关系也可以规定一些基准点或基准面从整体的观点来研究．它们是焦点和焦面，主点和主面，节点和节平面．无穷远的轴上物点的共轭像点为像方焦点

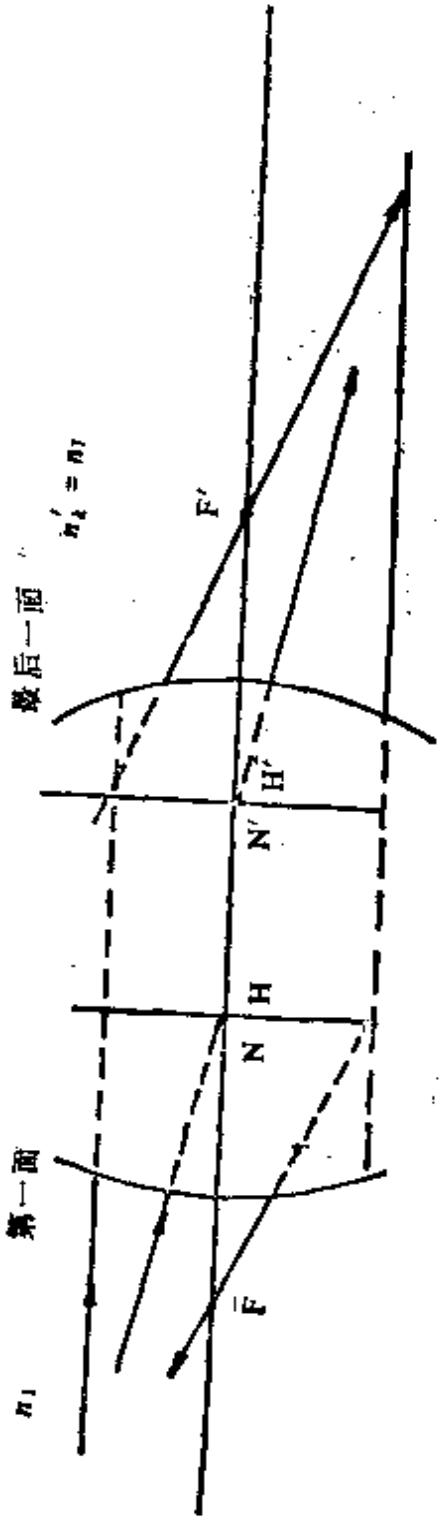


图 1.4 光学系统基准点和基准面示意图

F'；成像于无穷远处的轴上物点称为物方焦点 F；过焦点的垂轴平面为像方和物方焦面，如图 1.4 所示．物方任一平行光束都在像方焦面上形成一个焦点，物方焦面上任一物点都在像方形成一平行光束．横向放大率 $\beta = +1$ 的一对共轭物像面称为主面，它们与光轴的交点H和H′分别叫前主点和后主点．角放大率 $\alpha = \frac{u'}{u} = +1$ 的一对轴上共轭物像点称为前节点N和后节点N′，过节点的垂轴平面为节平面．光学系统处于同种介质中如空气中，节点与主点重合．在图 1.4 的光学系统中，物方平行光轴的光线入射到第一面上，经各面折射由最后一面射出与光轴交于F′点，F′为像方焦点．入射和折射光线或它们延长线的交点位于后主面 H′上，H′F′为像方焦距 f'．同理可得到物方焦点F、前主点H和焦距 f．这里是用主面上的一次折射来等效多个球面的折射．

由此，我们可以从整体的观点来确定物像关系，而不必逐面计算．物体 QP 上一点 P 发出的光线中有三条较容易确定其像方光线坐标．平行光轴光线在后主面 H′上折射通过后焦点 F′，经F点的光线在前主面H折射变为平行光轴光线射出；过 N 的光线由 N′平行射出．像点 P′可由其中任两条光线的交点确定，如图1.5所示．这是物像关系的图解法．

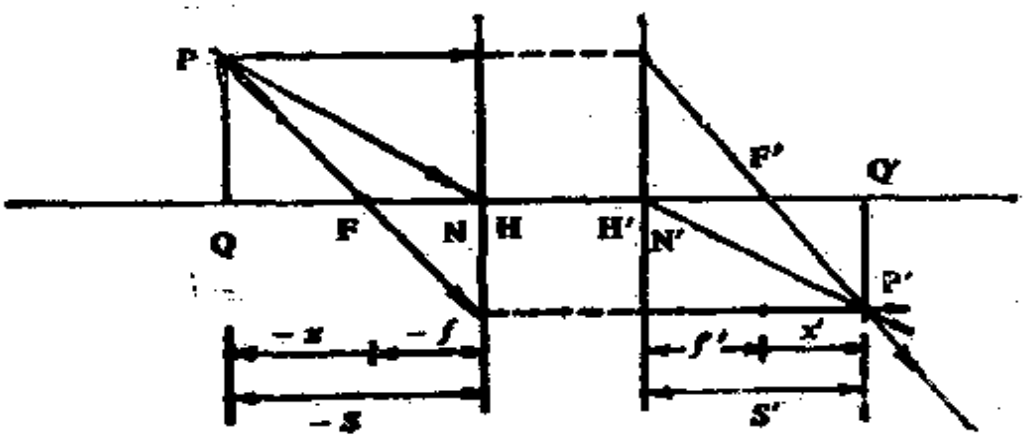


图 1.5　物像关系示意

若以焦点作为物像距离的起始点，由图的几何关系可知，

$$xx' = ff'. \tag{1.28}$$

若以主点作为物像距的起始点，由(1.28)式得

$$\frac{f'}{s'} + \frac{f}{s} = 1, \tag{1.29}$$

$$\beta = \mu'/\mu = -\frac{f}{x} = -\frac{x'}{f'}. \tag{1.30}$$

(1.28)和(1.29)式分别是牛顿公式和高斯公式.

透镜是光学系统的基本元件，它的结构参数有玻璃折射率 n，球面的曲率半径 r_1 和 r_2，两球面顶点的距离即厚度 d. d 比 r_1 和 r_2 小得多的称为薄透镜，其它为厚透镜. 对薄透镜而言两个主平面和主点都在光心处. 光线在薄透镜上是相继产生两次折射，光线出射点和入射点高度的差别可以忽略. 由(1.18)或(1.19)式知它的焦距为

$$\frac{1}{f'} = (n-1)\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right). \tag{1.31}$$

用上面的图解和成像公式可得到它的物像关系.

在图1.6的厚透镜中，平行光轴光线入射到第一面的 h_1 高

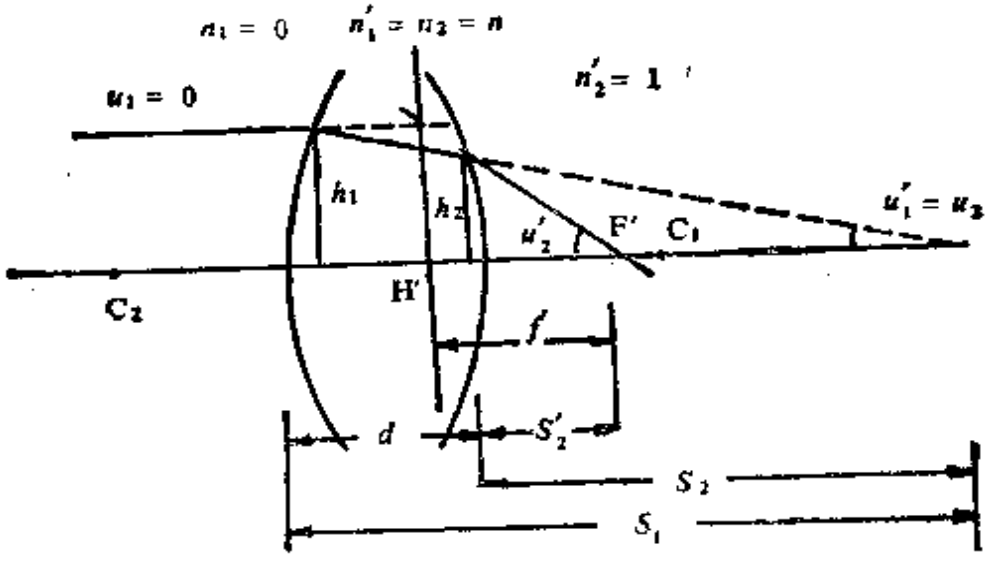


图 1.6　厚透镜的光学参数

度处，折向第二面的 h_2 处，射出通过后焦点 F'. 由(1.21)等式

可知，

$$\Phi_1=\frac{n-1}{r_1},\quad \Phi_2=\frac{1-n}{r_2};u_1=0,\quad u_1'=u_2,\quad h_2=h_1-du_1';$$

$$nu_1'=h_1\Phi_1,\quad u_2'-nu_2=h_2\Phi_2.$$

由这些量可得到，

$$\left.\begin{aligned} f'&=\frac{h_1}{u_2'}=1\Big/\left(\Phi_1+\Phi_2-\frac{d}{n}\Phi_1\Phi_2\right)\\ &=1\Big/\left[(n-1)\left(\frac{1}{r_1}-\frac{1}{r_2}\right)+\frac{(n-1)^2}{n}\frac{d}{r_1r_2}\right],\\ s_2'&=\frac{h_2}{u_2'}=\frac{1-\frac{d\Phi_1}{n}}{\Phi_1+\Phi_2-\frac{d}{n}\Phi_1\Phi_2}. \end{aligned}\right\}\quad(1.32)$$

由(1.22)式知物方焦距 $f=-f'$，F的位置也同样可以求出．由数个透镜组成的光学系统的焦距、焦点位置等光学量也可仿效上面的方法给出．

1.3 光度学

对电磁波辐射的能量的计量研究称为辐射量度学，光度学是它的一部分，是对于可见光能量的计量研究．在这里，光是看作沿光线进行的能流，并遵守能量守恒定律．下面给出光度学的基础及光学系统物像在光度学方面的关系．

在辐射场中，单位时间内通过横截面 S 的所有波长的光能量为该面积 S 的辐射通量．它可由下式表示

$$\Psi=\int_0^{\infty}\Psi(\lambda)\,d\lambda,\qquad(1.33)$$

其中 $\Psi(\lambda)$ 是辐射通量随波长的分布函数，也称为辐射通量的谱

密度. Ψ 的单位为瓦特.

人眼仅对可见光有视觉，并且对相等辐射通量的各波长的光所产生的视觉强弱不相同，波长为 0.55μm 的绿光产生的视觉最强，红光和紫光则弱得多. 各波长的光产生同等强度视觉所需的辐射通量 $\Psi(\lambda)$ 与 0.55μm 光所需辐射通量 $\Psi_{0.55}$ 的比值称为视见函数 $V(\lambda)$，

$$V(\lambda)=\frac{\Psi(\lambda)}{\Psi_{0.55}}. \tag{1.34}$$

光通量是表征波长为 λ、辐射通量为 $\Psi(\lambda)$ 的光引起视觉强弱的物理量，它与乘积 $V(\lambda)\cdot\Psi(\lambda)$ 成正比，可写成下式

$$\Phi=K_m\int_0^{\infty}V(\lambda)\Psi(\lambda)\,d\lambda. \tag{1.35}$$

其中比例系数 K_m 为光功当量，对于 λ = 0.55μm 的光，1 瓦特 = 683 流明 (lm)，即

$$K_m=683\ \mathrm{lm/W}.$$

点光源在某一方向上 $d\Omega$ 立体角中发射的光通量为 $d\Phi$，它在该方向上的发光强度定义为

$$I=\frac{d\Phi}{d\Omega}. \tag{1.36}$$

显然，发光强度在数值上为通过单位立体角的光通量，单位是坎德拉 (cd)，

1 坎德拉 = 1 流明/立体角 (1cd = 1 lm/sr).

面光源的发光强弱是用面发光度 R 表示. 若 dS 光源面向 2π 立体角中发射的光通量为 $d\Phi$，面发光度为

$$R=\frac{d\Phi}{dS}, \tag{1.37}$$

其数值等于单位光源面积上所发出的光通量，它的单位为辐透 $\left(1\mathrm{ph}=1\frac{\mathrm{lm}}{\mathrm{cm}^2}\right)$ 或勒克斯 $\left(1\mathrm{lx}=1\frac{\mathrm{lm}}{\mathrm{m}^2}\right)$.

面光源发光强弱也可用亮度 B 表示. 光源面 dS 在与法线成

$$d\Phi = BdSd\Omega\cos\theta, \tag{1.38}$$

这里比例常数B和光源面特性有关，称为dS在θ方向上的亮度，其数值为$B=\dfrac{d\Phi}{dS\cos\theta d\Omega}$=单位光源面积在法线方向上单位立体角中的光通量．$B$的单位叫做熙提$\left(1\text{sb}=1\dfrac{\text{lm}}{\text{cm}^2\cdot\text{sr}}\right)$．发光强度$I$、面发光度$R$和亮度$B$分别示意在图1.7中．

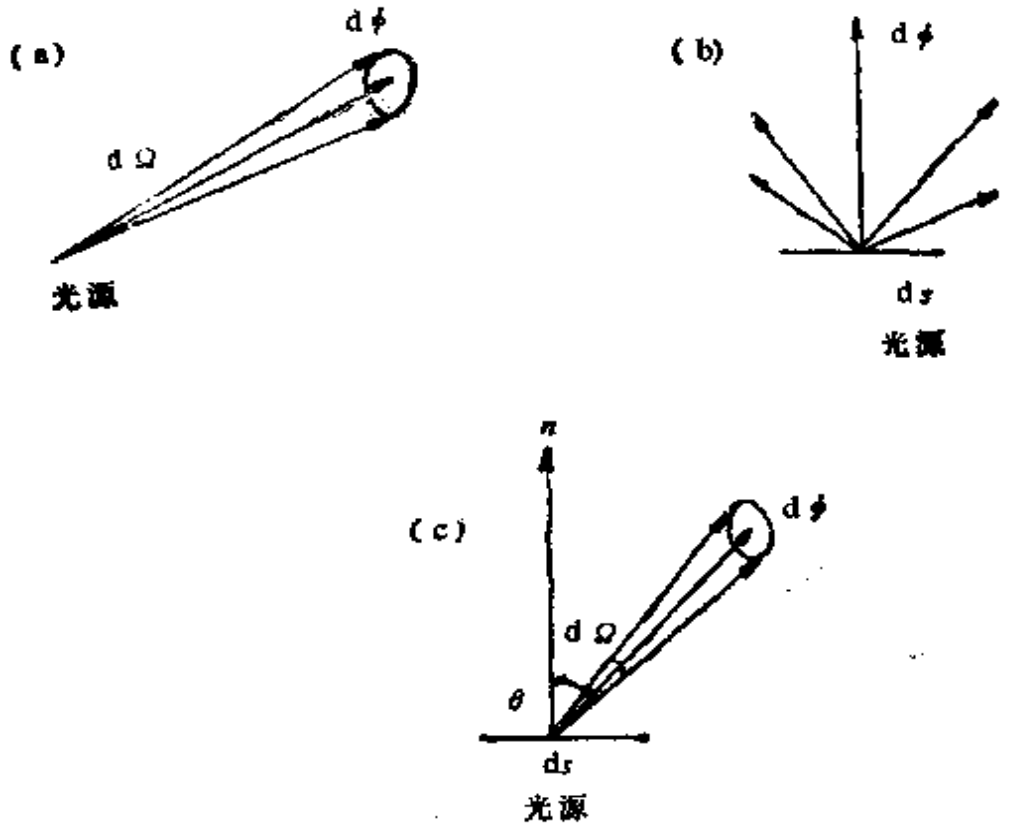


图1.7　发光强度(a)、面发光度(b)和亮度(c)示意

物体表面受到光的照明，它受照明的明亮程度是用照度表示的．若dS'面积上在2π立体角内接受的光通量为$d\Phi'$，其照度为

$$E=\frac{d\Phi'}{dS'}, \tag{1.39}$$

它的单位和R的相同．各向均匀的发光强度为I的点光源照明r处的元面积$\mathrm{d}S'$，$\mathrm{d}S'$的法线与入射光成θ'角(图1.8(a))，其照度为

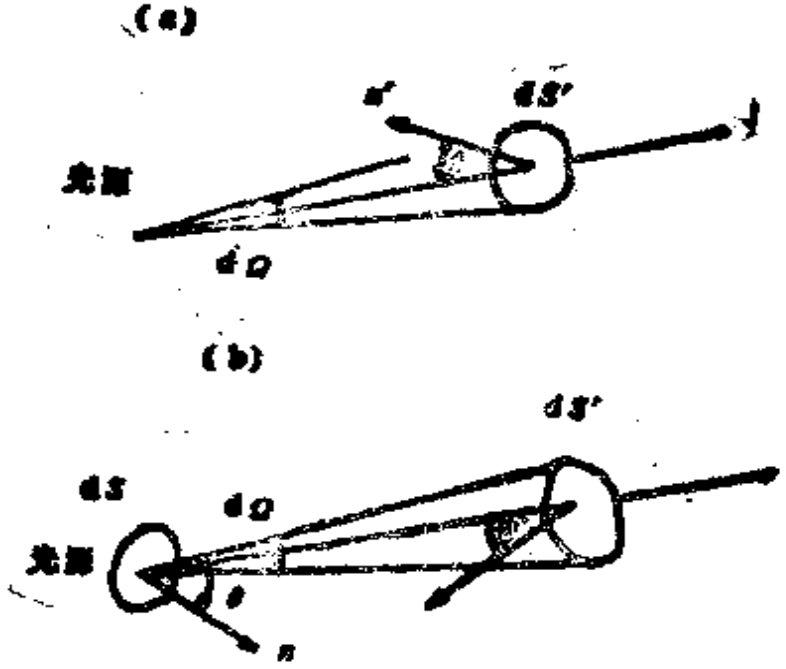


图1.8　点光源(a)和面光源(b)产生的照度

$$E=\frac{\mathrm{d}\Phi'}{\mathrm{d}S'}=\frac{I\mathrm{d}\Omega}{\mathrm{d}S'}=\frac{I\mathrm{d}S'\cos\theta'}{r^2\mathrm{d}S'}=\frac{I\cos\theta'}{r^2}. \tag{1.40}$$

当光正入射到$\mathrm{d}S'$上时，上式为$E=\frac{I}{r^2}$，即为常见的照度随距离平方成反比的定律．亮度为B的面光源$\mathrm{d}S$照明$\mathrm{d}S'$元面积，它们的法线与照射方向分别成θ和θ'角(图1.8(b))，其照度为

$$E=\frac{\Phi'}{\mathrm{d}S'}=\int B\mathrm{d}S\cos\theta\mathrm{d}\Omega/\mathrm{d}S'=\int_{\text{光源面}}\frac{B\cos\theta\cos\theta'\mathrm{d}S}{r^2}. \tag{1.41}$$

面光源中有一类光源的亮度与方向θ无关，为一常数．也就是说，各方向上的亮度B_θ和它的法向亮度B_n相等，

$$B_\theta=B_n. \tag{1.42}$$

它们称为余弦辐射体或朗伯辐射体，上式为朗伯定律．黑体是理想的朗伯辐射体，太阳近似为朗伯体，从各方向观察它都一样

亮．朗伯体在 2π 立体角内发射的光通量为

$$\Phi = \int B\mathrm{d}S\cos\theta\mathrm{d}\Omega = B\mathrm{d}S\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi/2}\cos\theta\frac{r\mathrm{d}\theta r\sin\theta\mathrm{d}\varphi}{r^2} = \pi B\mathrm{d}S.$$

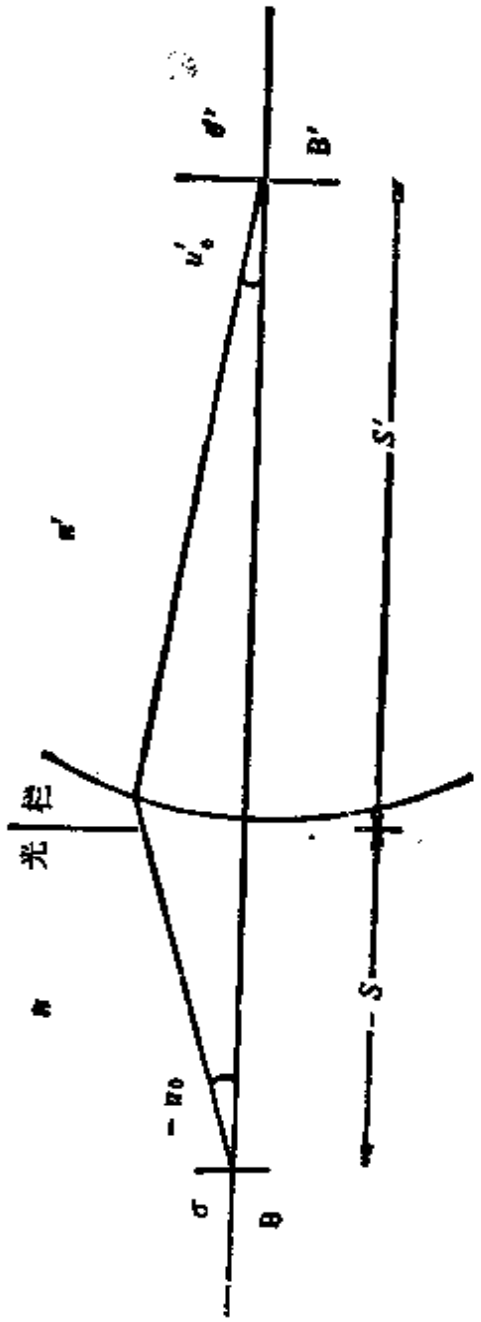


图 1.9 物像亮度的关系

所以它的面发光度为

$$R = \frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}S} = \pi B. \qquad (1.43)$$

同样，按发光强度 I 的定义，朗伯体的 I 为

$$I_\theta = \frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}\Omega} = B\mathrm{d}S\cos\theta = B_n\cos\theta. \qquad (1.44)$$

下面以单球面的折射成像为例来说明物像亮度之间的关系，其结果具有普遍性，可用到光学仪器物像亮度的分析上．假定近轴物为朗伯面，它的面积和亮度分别为 σ 和 B，球面上加半径为 h 的光栏，物像光线的最大孔径角分别为 u_0 和 u_0'，像的面积为 σ'（如图 1.9 所示），则有下列几何关系，

$$\beta = \frac{ns'}{n's}, \quad \frac{\sigma'}{\sigma} = \beta^2.$$

物体进入光栏到像面的光通量为

$$\Phi = \int B\cos u\cdot\sigma\mathrm{d}\Omega$$

$$= B\sigma\int_0^{2\pi}\int_0^{u_0}\cos u\frac{(-s)\sin u u\mathrm{d}\varphi(-s)\mathrm{d}u}{S^2}$$

$$= \pi B\sigma\sin^2 u_0. \qquad (1.45a)$$

令像的亮度为 B'，像发向光栏的光通量也为

$$\Phi' = \pi B' \sigma' \sin^2 u_0'. \tag{1.45b}$$

由能量守恒可知 $\Phi' = K\Phi$，即

$$\pi B' \sigma' \sin^2 u_0' = K\pi B\sigma \sin^2 u_0,$$

$$\frac{B'}{B} = K\frac{\sin^2 u_0}{\sin^2 u_0'} \cdot \frac{\sigma}{\sigma'}. \tag{1.46}$$

其中K为透光系数，$K = \dfrac{\Phi'}{\Phi} \leqslant 1$.

同时，物像在光轴方向上亮度可表示成

$$B = \frac{\mathrm{d}\Phi}{\sigma \mathrm{d}\Omega}, \quad B' = \frac{\mathrm{d}\Phi'}{\sigma' \mathrm{d}\Omega'}.$$

而 $\mathrm{d}\Omega = \dfrac{\pi h'^2}{S^2}$，$\mathrm{d}\Omega' = \dfrac{\pi h'^2}{S'^2}$，$h'$ 为光线入射高度. 由这些可得到 $\dfrac{B'}{B} = K\left(\dfrac{n'}{n}\right)^2$. (1.44)式可变成

$$\frac{B'}{B} = K\frac{\sin^2 u_0}{\sin^2 u_0'} \cdot \frac{\sigma}{\sigma'} = K\left(\frac{n'}{n}\right)^2. \tag{1.46}$$

同时得到下列正弦条件

$$n'\mu' \sin u_0' = n\mu \sin u_0. \tag{1.47}$$

由上面的结果，像面的照度为

$$E = \frac{\Phi'}{\sigma'} = \pi B' \sin^2 u_0' = K\pi B\left(\frac{n'}{n}\right)^2 \sin^2 u_0' = K\pi B\frac{\sin^2 u_0}{\beta^2}. \tag{1.48}$$

成像放大率越大，照度越小. 在近轴条件下，

$$E = K\pi B\left(\frac{n'}{n}\right)^2 u_0'^2 = \frac{K\pi B u_0^2}{\beta^2}. \tag{1.49}$$

人眼是依靠投射到视网膜的光通量所引起的视觉强弱来判断物体的亮度，这称为主观亮度. 面光源在视网膜成的像有一定大

小，它刺激许多视神经元．这时主观亮度与网膜上的照度成正比，

$$E_1 \sim \frac{K\pi B}{4}\left(\frac{D_e}{f}\right)^2. \tag{1.50}$$

其中 B 为物体亮度，D_e、f 分别为眼瞳实际张开直径（即光瞳）和焦距，（1.49）的 $u_0' \sim \frac{D_e}{2f}$．可见主观亮度与光源距离无关，而与 B 成正比．人眼通过光学仪器观察物体，若仪器出射光束的立体角小于眼瞳对仪器所成像的张角，即 $D_e \geqslant$ 仪器出射光瞳 $d_{出}$ 时，主观亮度为

$$E_{1+2} \sim E_1. \tag{1.51a}$$

如果 $D_e < d_{出}$，则有

$$E_{1+2} < E_1. \tag{1.51b}$$

因此，通过仪器看面光源时，主观亮度小于物的自然亮度．

点光源在网膜上成点像，只刺激单个神经元，这时主观亮度与进入眼瞳的光通量成正比

$$\Phi \sim I\,\mathrm{d}\Omega = \frac{\pi}{4} I \frac{D_e^2}{r^2}. \tag{1.52}$$

其中 $\mathrm{d}\Omega$ 是眼瞳对光源所成的立体角，$\mathrm{d}\Omega = \frac{\pi}{4}\frac{D_e^2}{r^2}$，$I$ 为光源发光强度．人眼通过仪器如望远镜看点物时，在 $D_e \geqslant d_{出}$ 的条件下主观亮度为

$$\Phi_{1+2} \sim \frac{\pi}{4} I \frac{D_入^2}{r^2}, \tag{1.53}$$

其中 $D_入$ 为仪器入射光瞳，它可比 D_e 大得多，主观亮度可得到很大的提高．

1.4 光学仪器

本节将给出一些常用类型的光学仪器的简要基础．

1) 望远镜

望远镜由物镜(f_1')和目镜(f_2')所组成.对开普勒望远镜有$f_1'>0$，$f_2'>0$，两镜相距$f_1'+f_2'$，如图1.10所示.远方星体来的平行光束的大小受物镜口径的限制，称它为入射光瞳$D_{入}$，入瞳在像方的像为出瞳.由牛顿公式知它的位置和大小分别为

$$x'_{出}=\frac{f_2'^2}{f_1'},\quad d_{出}=\left(-\frac{x'_{出}}{f_2'}\right)$$

$$D_{入}=-D_{入}\frac{f_2'}{f_1'}. \tag{1.54}$$

眼瞳一般在$x'_{出}$处观察.

若两星体对人眼的视角为ω_0，平行光轴的光束经物镜成像在后焦点F_1'上，与光轴成ω_0的光束则成像在P点，其高度为

$$\mu_1'=PF_1'=-f_1'\mathrm{tg}\omega_0. \tag{1.55}$$

两光束经目镜后也为平行光束，像方ω_0'为

$$\mathrm{tg}\omega_0'=\frac{PF_1'}{f_2'}=-\frac{f_1'}{f_2'}\mathrm{tg}\omega_0, \tag{1.56a}$$

两星体像对人眼的视角得到放大，称为视放大率

$$\Gamma=\frac{\mathrm{tg}\omega_0'}{\mathrm{tg}\omega_0}=-\frac{f_1'}{f_2'}=\frac{D_{入}}{d_{出}}. \tag{1.56b}$$

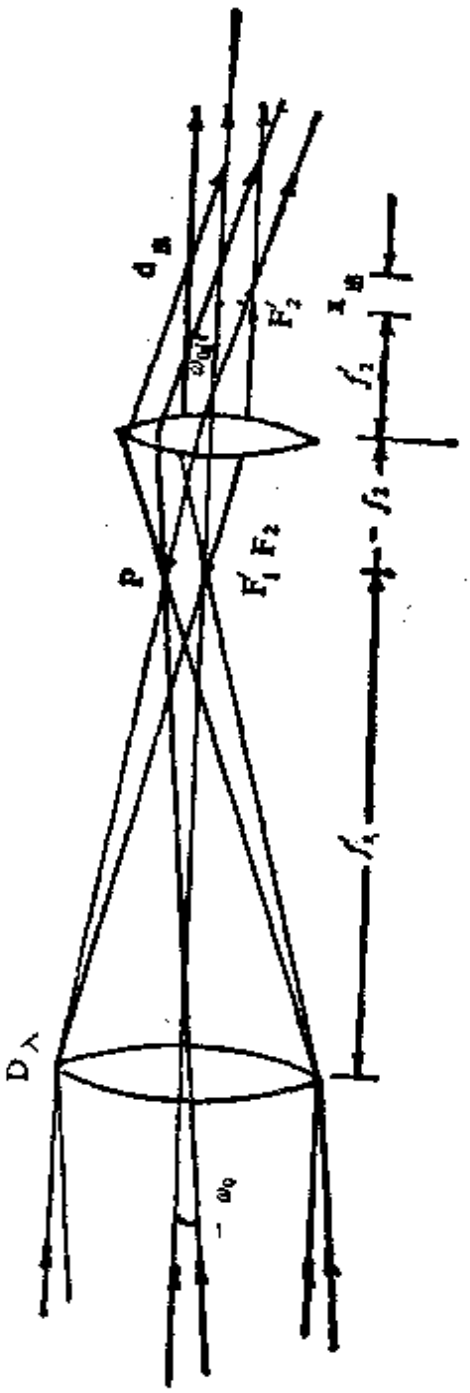


图 1.10 开普勒望远镜光路

同样可以证明，望远镜对近处物的横向放大率β和视放大率相等，即$\beta=\Gamma=-\frac{f_1'}{f_2'}$.

物镜上的入瞳控制着进入望远镜光通量的大小，$\Phi=\frac{\pi}{4}I\cdot\frac{D_{入}^2}{r^2}$. 在$d_{出}\leqslant D_e$时，主观亮度由(1.53)式表示；在$d_{出}>D_e$时，入瞳中只有$D_e\frac{f_1'}{f_2'}$那部分的光通量能进入眼睛，其主观亮度为

$$\Phi_{1+2}=\frac{\pi}{4}I\cdot\left(\frac{D_e}{r}\right)^2\left(\frac{f_1'}{f_2'}\right)^2. \tag{1.57}$$

同时$D_{入}$还决定了物镜的分辨率. 由瑞利判据，两个爱里像斑中心F_1'和P的张角为

$$\theta_r(=|\omega_0|)=1.22\frac{\lambda}{D_{入}} \tag{1.58}$$

时，两共轭物点恰好能分辨开. 显然两像光束夹角$\omega_0'\geqslant 1'$时才能为人眼所分辨，则要求

$$\mathrm{tg}\omega_0'\approx\omega_0'=\Gamma\omega_0\geqslant 1',\quad \Gamma\geqslant\frac{1'}{\theta_r}. \tag{1.59}$$

对伽利略望远镜有$f_1'>0$，$f_2'<0$，其性质可以直接引用上述结果得到.

2) **显微镜**

显微镜由物镜(f_1')和目镜(f_2')及照明系统所组成. 物在物镜焦点附近以外，其像在目镜焦点以内，视放大率为

$$\Gamma=\beta_1\cdot\Gamma_2=\left(-\frac{\triangle}{f_1'}\right)\frac{250}{f_2'}=\frac{250}{f'}, \tag{1.60}$$

其中△为F_1'和F_2的距离，称为光学筒长，一般为160mm，f'为显微镜的总焦距.

显微镜的入瞳$D_{入}$也在物镜上，它决定了入射的光通量和物镜的分辨率. 一般称下式为数值孔径，

$$NA=n_1\sin U_1. \tag{1.61}$$

由(1.45a)式，

$$\Phi=\pi Bc\sin^2 U_1.$$

物镜的角分辨为

$$\theta_r = 1.22\frac{\lambda}{D_\lambda} = 1.22\frac{\lambda_0}{n_1' D_\lambda}. \tag{1.62a}$$

与此相应的两像点及其共轭两物点距分别为

$$U_1' = s_1'\theta_r,$$

$$U_1 = \frac{n_1'\sin u_1' U_1'}{n_1\sin u_1} = \frac{n_1'\sin u_1'}{n_1\sin u_1} \cdot \frac{1.22\lambda_0}{n_1' D_\lambda / s_1'} = \frac{0.61\lambda_0}{n_1\sin u_1}. \tag{1.62b}$$

NA 越大，物镜分辨率越高. u_1 最大为 90°，所以分辨极限约为 λ_0，即物面上比波长更精细的变化信息不能传播到像面上. 为充分利用物镜的分辨率，显微镜的放大率 Γ 应根据(1.59)式选择.

在显微镜正确调焦的物面前后一定距离内的物点将在视网膜上成像斑，只要像斑对眼瞳张角 $\leqslant 1'$ 时都可看作清晰成像，这个距离称为几何景深(如图 1.11 所示). 若眼睛调焦在无限远处，物镜像点在目镜的 F_2 处，像方为平行光束，$u_2' = 0$. 由(1.21)式和图 1.11 可知，

$$\Delta u_2 = \Delta u_2' = \theta_r \approx 1',$$

$$u_2 = \frac{h}{S_2}, \quad \Delta S_2 = \Delta x_1'$$

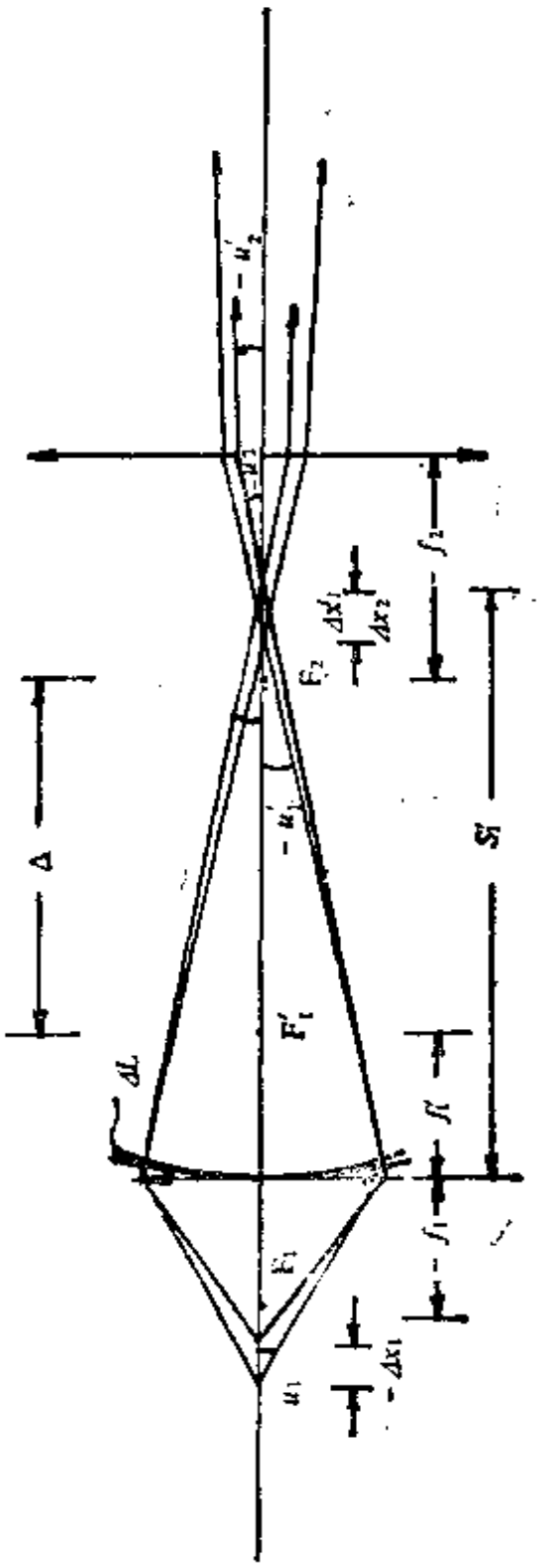


图 1.11 显微镜光路

$$= \frac{-S_2^2\Delta u_2}{h} = -\frac{S_2^2\theta_r}{h} = -\frac{f_2'\theta_r}{-\frac{D_入}{2}f_2'/S_1'} = \frac{\theta_r f_2'}{\sin u_1'}.$$

由牛顿公式和正弦定律可得到

$$\Delta x_1 = -\frac{x_1}{x_1'}\Delta x_1' = -\frac{\left(-\frac{f_1}{\beta_1}\right)\Delta x_1'}{(-\beta_1 f_1')} = -\frac{n_1\theta_r f_2'}{n_1'\beta_1^2\sin^2 u'}$$

$$= -\frac{n_1\theta_r f_2'}{n_1\sin u_1\beta_1} = \frac{n_1\theta_r \cdot 250}{NA\cdot\Gamma}. \tag{1.63}$$

NA 和 Γ 越大，几何景深 $2\Delta x_1$ 越小. 正确调焦处物点和在其前后 Δx_1 处物点的最大孔径角光线的程差 $\leqslant \frac{\lambda}{4}$ 时，Δx_1 的物点仍可认为成像清晰，$2\Delta x_1$ 称为物理景深. 由图可知两光线程差表现为两像方波面的差别，

$$\Delta L = \frac{\Delta x_1'\sin u_1'}{S_1'}\frac{D_入}{2} = \Delta x_1'\sin^2 u_1' \leqslant \frac{\lambda}{4},$$

则有

$$\Delta x_1 = \frac{n_1\lambda_0}{(NA)^2}. \tag{1.64}$$

因为显微镜观察的是微小不发光的物体，且放大率很大，则像面照度很小，必须用照明系统. 照明系统一般是用透镜或凹面反射镜将光源成像在物面或物镜的入瞳上提供照明的.

3) 照相机

照相机由物镜、光栏、快门和取景器等组成. 物镜成像一般有物距 $|s| \gg$ 焦距 f'，$s' \gtrsim f'$，$\beta \approx \frac{s}{f'}$. 入瞳在物镜上，由(1.49)式其像面照度为

$$E = \frac{\pi}{4}KB\left(\frac{D_入}{f'}\right)^2. \tag{1.65}$$

E和曝光时间的乘积是感光底片的曝光量，相对孔径$\frac{D_{入}}{f'}$变化$\sqrt{2}$倍，照度变化2倍．一般用光栏指数$F\left(=1/\frac{D_{入}}{f'}\right)$表示$D_{入}$的大小，以便适当控制像面的照度．$F$以$\sqrt{2}$比值改变，如2，2.8，4，…，$E$就以比值2变小．

照相机拍制的照片一般放在眼前250mm处观察，正确调焦景面上的物点在照片上为点像；在景面前后一定距离内的景物点在照片则为弥散斑像．若像斑对人眼张角小于人眼分辨率$\theta_r=1'$时，视觉上仍为一个点，这个距离为相机的景深．由图1.12，像面上允许弥散斑大小为

$$\delta' \approx 250\theta_r, \qquad (1.66)$$

景面上共轭斑大小可表示成

$$\delta = \delta'/\beta. \qquad (1.67)$$

由图中几何关系可得到，

$$\beta = -\frac{f}{x} = -\frac{f}{s-f},$$

$$\delta = \delta'/\beta = -\delta'\frac{s-f}{f} \approx -\frac{s\delta'}{f};$$

$$\frac{\delta}{D_{入}} = \frac{\Delta x_1}{-s-\Delta x_1}, \Delta x_1 = \frac{-\delta s}{D_{入}+\delta}$$

$$= \frac{s^2\delta'}{\left(\frac{D_{入}}{f}\right)f^2 - \delta' s}. \qquad (1.68a)$$

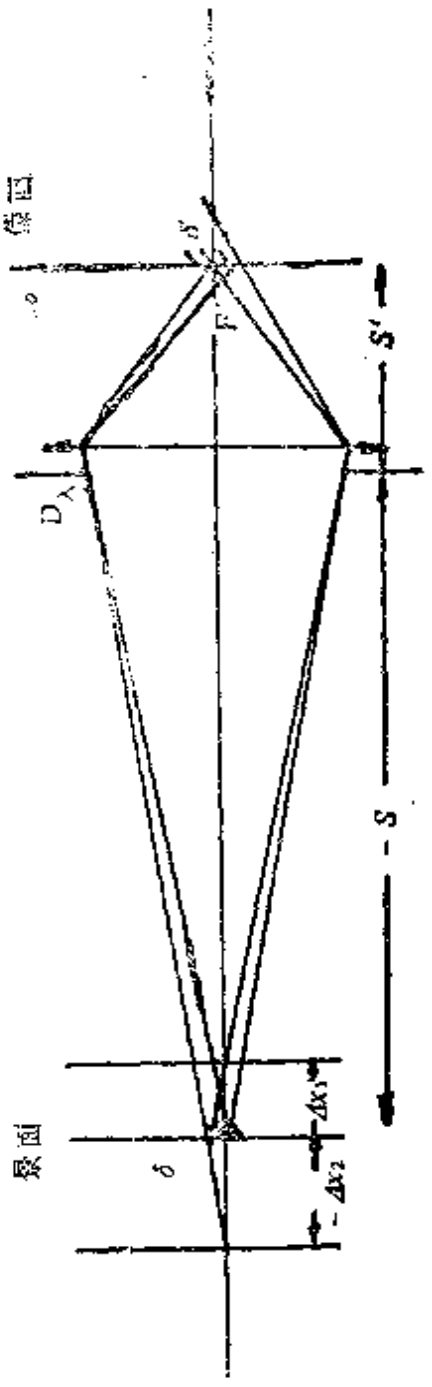


图 1.12　照相机的光路和景深

同理，

$$\frac{\delta}{D_{入}}=\frac{-\Delta x_2}{-s+\Delta x_2},\quad \Delta x_2=\frac{s^2\delta'}{\left(\frac{D_{入}}{f}\right)f^2+\delta' s}. \tag{1.68b}$$

因此，f 一定时，$\frac{D_{入}}{f'}$越小，景深越大；物距 s 越大，景深也越大.

投影仪器在光路上与照相机的相反，$|s|\gtrsim f'$，$s'\gg f'$．它的照明系统和显微镜中的照明系统的原理相同.

4) 光谱仪

光谱仪是用来分析和记录光源的光谱分布的．光源经狭缝射出的柱面波通过透镜后成准直光束，由棱镜(或光栅)将各波长色散成不同方向，便在会聚透镜的后焦面上按波长顺序成狭缝像，这称为光谱．棱镜将单位距离的两波长分开的角度称为角色散本领，

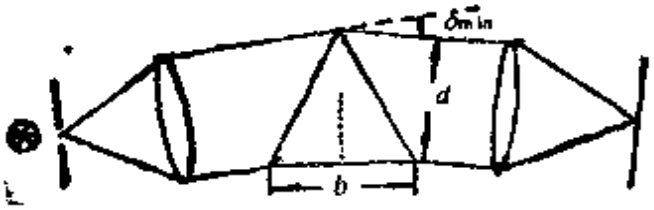


图 1.13　光谱仪光路

$$D=\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}\lambda}. \tag{1.69}$$

棱镜光路一般在最小偏向角 θ_m 附近，则有 $D=\frac{\mathrm{d}\theta_m}{\mathrm{d}\lambda}=\frac{\mathrm{d}\theta_m}{\mathrm{d}n}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\lambda}$，以 $n=\frac{\sin\frac{\alpha+\theta_m}{2}}{\sin\frac{\alpha}{2}}$ 代入可得到，

$$D=\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\lambda}\frac{2\sin\alpha/2}{\sqrt{1-n^2\sin^2\frac{\alpha}{2}}}=\frac{b}{d}\cdot\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\lambda}. \tag{1.70}$$

其中 α 为棱镜顶角，$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\lambda}$为棱镜玻璃的色散率，$b$ 和 d 为底边和光

束大小. 光束口径为 d，单色光的衍射极限角 $\theta_r = \frac{\lambda}{d}$，棱镜在 λ 附近能分开的最小波长差 $\delta\lambda = \frac{\theta_r}{D}$，则光谱分辨本领为

$$R = \frac{\lambda}{\delta\lambda} = b\frac{dn}{d\lambda}. \tag{1.71}$$

2 光波的基本性质

波动光学是普通物理光学教程中最主要的部分. 在讨论这些重点内容之前，我们先讲述关于光波性质的若干基本概念.

光波是电磁波，因此光的电磁场理论乃是掌握现代光学的一个重要基础. 光波是波长在 0.40～0.76 微米之间的电磁波("光"的更广泛含义还包括红外和紫外波段)、因此，原则上可用电磁场理论来研究光的传播、光与物质相互作用等问题. 但在光学中这些问题通常可以作些简化. 例如，当光在无源透明介质中传播时，介质对光的作用集中体现于介质的折射率 n，其定义为

$$n=\frac{c}{V}=\sqrt{\varepsilon_r\mu_r} \tag{2.1}$$

式中 c 是光在真空中的传播速度，V 为光在透明介质中的传播速度，ε_r 和 μ_r 分别为介质的相对介电系数和相对磁导率. 此外，在讨论光的振动矢量时，光矢量指的是其电场强度 $\boldsymbol{E}$，光的强度通常等于光波电场振辐的平方.电磁波的磁场在光波段内一般略去.

当然，光在本质上是量子化电磁场，有关光场的性质、光场与物质相互作用等问题，严格地说应当采用全量子理论(即量子光学的理论)处理，这种理论给出光场的全部性质，包括经典电磁场所无法允许的许多特性. 量子光学领域近年来取得重大的突破进展，揭示出光场许多纯属于量子本质的新效应，我们将在本书第二篇中介绍光场的量子性质. 尽管如此，我们仍然可以在不同的理论层次上研究光学的现象. 光场是否必须采用量子理论来研究，这取决于普朗克常数 h 在所研究问题中的作用，若普朗克常数 h 与问题的相应特征量相比可以忽略不计，那么该问题便可采用经典理论处理，否则就必须在量子理论的框架内加以讨论;

在光的经典理论中，光场是按电磁场理论还是按几何光学方法处理，这取决于光的波长在光学系统中的作用，若 λ 与光学系统的特征尺度(如光阑尺寸)相比可以略去，则可运用第 1 章的几何光学来讨论该光学系统．相反地，如果光波的波长小于或者相近于系统的特征尺寸，则必须运用波动理论来研究有关的光学现象．在波动理论中，如果不涉及到光的偏振特性，则可用标量场来描述光波，而若需研究光的偏振状态，则应采用矢量场来表征光波，以揭示出光波的电磁特性．

2.1 光波的表示方法

电磁波是满足一定边界条件下麦克斯韦方程的解．电磁波有多种形式，在光学中常遇到是平面波，球面波和柱面波，这些可以看作电磁波动方程的特解，任何形式的光波都可分解为这些特解的某种线性组合．因此，我们首先讨论这些特解的各种表示方法．

1) 标量表达式

普通定态标量波的表达式为

$$E(P,t) = E_0(P)\cos[\omega t - \varphi(P)] \tag{2.2}$$

此为 t 时刻在空间 P 点电场的状态，其中 $E_0(P)$ 反映振幅的空间分布，$\varphi(P)$ 反映位相的空间分布，二者均与时间 t 无关．

i) 平面波 其特点是振幅 $E_0(P)$ 是与 P 点无关的常数，$\varphi(P) = \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} + \varphi_0$，$\varphi_0$ 为在原点的初始位相，$\boldsymbol{r}$ 为 P 点的空间坐标．因此，平面简谐波常有如下表达式

$$\left.\begin{aligned} E &= E_0\cos[(\omega t - \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}) + \varphi_0] \\ E &= E_0\cos\left[\omega\left(t - \frac{\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}}{v}\right) + \varphi_0\right] \\ E &= E_0\cos\left[2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}}{\lambda}\right) + \varphi_0\right] \end{aligned}\right\} \tag{2.3}$$

$$\boldsymbol{k}_0 = \frac{\boldsymbol{k}}{|\boldsymbol{k}|}, \quad |\boldsymbol{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad \omega = \frac{2\pi}{T} \tag{2.4}$$

其中$\frac{1}{\lambda}$称为空间频率，波数$|\boldsymbol{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$称为空间角频率. 由此可见，光的波动具有时空双重周期性，时间周期T和空间周期λ的关系为$\lambda = VT$，V是光波的传播速度.

ii) 球面波 其特点是振幅$E_0(P) = \frac{a}{r}$，即反比于场点P到波源的距离r，位相分布的形式为$\varphi(P) = kr + \varphi_0$. 单色球面波的表达式为

$$E(P,t) = \frac{E_0}{r}\cos[(\omega t - kr) + \varphi_0] \tag{2.5}$$

式中E_0和φ_0为振源处的场振幅和初始位相. 若振源的空间位置为$\boldsymbol{r}_0$，P点的空间位置为$\boldsymbol{r}$，那么上式中

$$r = |\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_0| = \sqrt{(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 + (z-z_0)^2}$$

iii) 柱面波 它是由一个无限长的线光源发出的光波. 在柱坐标中，P点的振幅与$\sqrt{r}$成反比，r为P点到线光源的垂直距离，故单色柱面波表达式为

$$E(P,t) = \frac{E_0}{\sqrt{r}}\cos[(\omega t - kr) + \varphi_0] \tag{2.6}$$

2) 复振幅表示法

用复数来表示波场各点的简谐振动是很方便的. (2.3) 式的相应复数形式为

$$E(P,t) = E_0(P)\,e^{-i[\omega t - \varphi(P)]}$$

我们定义其中与P点有关的量为场的复振幅$\tilde{E}(P)$，即

$$\tilde{E}(P) = E_0(P)\,e^{i\varphi(P)} \tag{2.7}$$

平面、球面和柱面谐波的复振幅$\tilde{E}(P)$分别为

$$\tilde{E}(P) = E_0(P)\,e^{i(kr - \varphi_0)} \tag{2.8}$$

$$\tilde{E}(P) = \frac{E_0}{r}e^{i(kr - \varphi_0)} \tag{2.9}$$

$$\tilde{E}(P) = \frac{E_0}{\sqrt{r}} e^{i(kr-\varphi_0)} \tag{2.10}$$

强度用复振幅表示为

$$I(P) = \tilde{E}(P)\tilde{E}^*(P) \tag{2.11}$$

3) 波面、等幅面、波前和共轭波

波场在空间传播时，不同的波场其振幅和位相在空间的分布状态不同. 位相相同的空间点构成等位相面，称为波阵面或波面，振幅相同的空间点构成等幅面. 不同的波场，其波面、等幅面的形状不同. 一般地说，波阵面与等幅面并不重合，但平面、球面和柱面谐波的等位相面与等振幅面重合，对这三种谐波来说，它们分别是平面、球面和柱面. 当采用复振幅的表示形式时，单色定态谐波(即其振动频率相同，且空间各点的振幅不随时间变化的波场)位相分布和振幅的分布被包含在复振幅分布函数中.

在研究这种定态波场时，任一个曲面或平面(如记录装置所在的平面)通常称为"波前". 应指出，波前与波面是不同的概念，在某些教科书中，习惯上常用波面来描述波的状态，但在近代光学中越来越多地采用"波前"的概念、波前不一定是等位相或等振幅面. 若能求知波前的复振幅分布函数，那么波场的状态便可以确定. 例如，一列平面波的传播方向平行于 x-z 面，且与 z 轴成倾角 θ，不难写出它的复振幅表达式为

$$\tilde{E}(x,y,z) = E_0\exp[ik(x\sin\theta + z\cos\theta)]，\text{设 } \varphi_0 = 0$$

因此在 $z=0$ 的波前面上，其复振幅分布为

$$\tilde{E}(x,y,0) = E_0\exp[ikx\sin\theta]$$

可见，在此波面上不同点的位相是不相同的，即并不是波阵面.

若两个波场的复振幅互为复数共轭，则称为共轭波. 例如，与上例相共轭的波在 $z=0$ 的波前面上的复振幅分布为

$$\tilde{E}^*(x,y,0) = E_0\exp(-ikx\sin\theta) = E_0\exp[ikx\sin(-\theta)]$$

这种共轭波的传播方向不同. 注意决不可认为相互共轭的波，其传播方向必定相反.

4）远场条件

某点光源向空间发出球面波，在如图2.1所示的接收面 $x'O'y'$ 上，波前面不是等位相和等振幅面．但在一定的条件

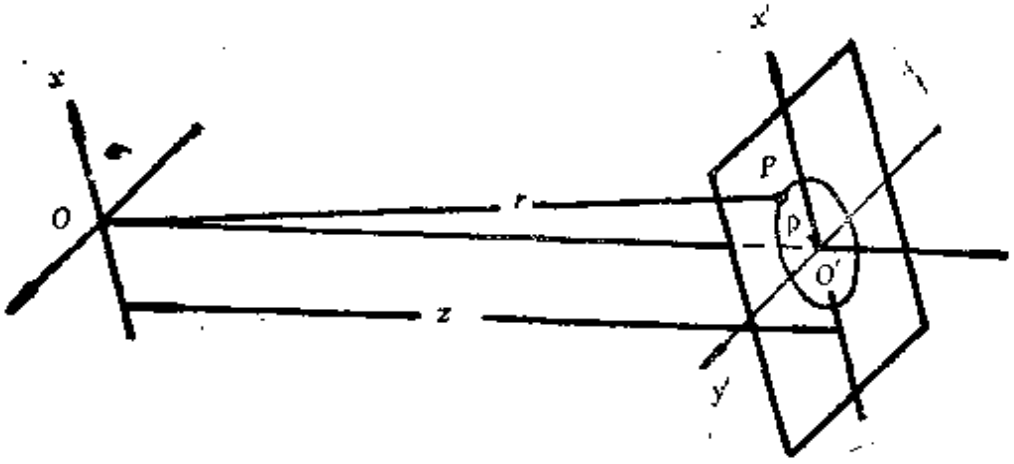


图 2.1　近轴条件与远场条件

下，波前可近似地看作为平面波的波面．可以证明，若点源O发出的球面波在波前面 $x'O'y'$ 上为平面波，必须同时满足两个条件，即

$$z^2 \gg \rho^2 \tag{2.12}$$

$$z \gg \frac{\rho^2}{\lambda} \tag{2.13}$$

式中 z 为点源O与接收面 $x'O'y'$ 的距离，ρ 为接收孔径的半径．前一个条件称为近轴条件，它保证波前面上是平面波的等振幅分布，后一条件称为远场条件，它保证波前面上是等位相分布．当这两个条件同时成立时，波前面将变为平面波的等复振幅分布．在光学中由于波长 λ 实际上远小于 ρ，因此只要远场条件成立，近轴条件将自动地满足．可见一旦远场条件得以保证，球面波便过渡为平面波．

2.2　波的迭加

1）迭加原理

由几个振源发出的波相遇于空间某区域，只要振动不很强，各个波将保持各自的特性(即频率、振幅、振动方向及传播方向等)

不变，彼此不互相影响，这就是波动的独立性．由于波的这个独立传播定律成立，因此，在若干波相遇的空间区域内，每点的振动是每个波单独在该点产生的振动的合成，这就是波的迭加原理．特别要注意下列三点．

i) 波的迭加原理是波的独立传播定律的必然结果，它们成立是有条件的，这个条件是波在其中传播的介质必须是线性介质，亦即介质的光学特性与波的振动大小无关，这就要求光波的振动不能太强．在不同介质中使波的迭加原理不成立(即成为非线性介质)的光强度一般不相同，它与介质本身的特性有关．

ii) 波的迭加指的是振动的迭加，不是波的强度的相加．后面将看到，在某些条件下振动的迭加和强度的迭加可以等同，但一般是不能混淆的．若要计算若干波相遇区域内光强度的空间分布，必须先按迭加原理求出各点的合成振动，然后再求出强度的分布．

iii) 振动的合成切不可理解为振幅的简单相加．

2) 振动迭加的几种方法

振动迭加可采用代数、复数和振幅矢量这三种方法计算，下面分述之．

i) **代数方法** 设有两列振动方向、频率和速度均相同的波

$$E_1 = E_{01}\sin(\omega t + \varphi_1), \quad E_2 = E_{02}\sin(\omega t + \varphi_2)$$

它们在空间交迭，于是总的振动为两个波的线性迭加，$E = E_1 + E_2$，直接利用三角函数关系式可求得合振动为

$$E = E_0\sin(\omega t + \alpha) \tag{2.14}$$

$$E_0^2 = E_{01}^2 + E_{02}^2 + 2E_{01}E_{02}\cos(\varphi_2 - \varphi_1)$$

$$\mathrm{tg}\alpha = \frac{E_{01}\sin\varphi_1 + E_{02}\sin\varphi_2}{E_{01}\cos\varphi_1 + E_{02}\cos\varphi_2}$$

可见，合振动仍是相同频率的简谐波，但振幅和位相与它的组成成分不相同了．注意，由于φ_1和φ_2是空间点的函数，因此，合成振动的振幅E_0和位相角也是空间点的函数．

ii) 复数方法　设有N个波在空间相遇，利用波场复振幅的表达式，其合振动波场的复振幅为

$$\tilde{E}(P)=\sum_{i=1}^{N}\tilde{E}_i(P)=\sum_{i=1}^{N}E_{0i}(P)\,e^{i\varphi_i(P)} \tag{2.15}$$

注意，合振动和强度分别为

$$E(P,t)=\tilde{E}(P)\,e^{-i\omega t},\ I(P)=\tilde{E}(P)\,\tilde{E}^*(P)$$

iii) 振幅矢量方法　振幅矢量是作如下规定的矢量：振幅矢量$\boldsymbol{E}$，它的长度代表振幅的大小，它与某一给定轴（如ox）的夹角相当于振动的初相．若干振动方向、频率和传播方向相同的波在某点P的迭加等于这些波振幅矢量的矢量相加，如图2.2所示，五个振动矢量的合成振动矢量$\boldsymbol{E}$代表了P点的合成振动，其振幅为$\boldsymbol{E}$的大小，位相为θ，即$E(P,t)=|\boldsymbol{E}|\sin(\omega t+\theta)$．图中$\delta_{1j}=\varphi_j-\varphi_1$，即第$j$个振动的位相与前一个振动的位相之差．这种方法对于多个光场的迭加尤其方便．

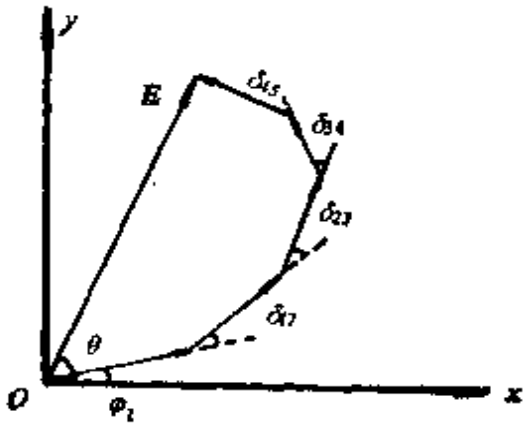


图2.2　振幅矢量法

3) 驻波

两个频率相同、振动方向相同而传播方向相反的单色波迭加会产生驻波．设$\varphi_1=0$，$\varphi_2=\delta$，这两列波用复数法表示为

$$E_1(P,t)=E_{10}\exp[-i(\omega t-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})]$$

$$E_2(P,t)=E_{20}\exp[-i(\omega t+\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}+\delta]$$

假定$E_{10}=E_{20}=E_0$，用复振幅法求其合振动的复振幅为

$$\begin{aligned}\tilde{E}(P)&=\tilde{E}_1(P)+\tilde{E}_2(P)=E_{10}\exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})\\&\quad+E_{20}\exp[-i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\delta)]\\&=2E_0\cos\left(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\frac{1}{2}\delta\right)e^{i\delta/2}\end{aligned} \tag{2.16}$$

可见，光场在介质中不同的点上具有不同的振幅，这种波称为驻波，其中振幅为零的点为波节，振幅等于两迭加光波的振幅之和的点为波腹．显然，形成波节的条件是：$\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\frac{\delta}{2}=\pm n\frac{\pi}{2}$，$n$ 为奇整数；形成波腹的条件是：$\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\frac{1}{2}\delta=\pm n\frac{\pi}{2}$，$n$ 为偶整数．两个相邻的波节或相邻波腹之间的距离等于 $\lambda/2$．

2.3 单色波的概念

在波动光学中，我们处理的单色波为

$$E(P,t)=E_0(P)\exp[-\mathrm{i}(\omega t-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}+\varphi)]$$

但在物理上究竟什么样的波才是严格的单色波呢？常常听到这样的回答：频率或波长一定的波就是单色波．这种说法是很不确切的．在上述表达式中，频率 ω 单一只是单色波的必要条件，但并不充分．严格的单色波应当具备：a)频率 ω 单一；b)各点的波振幅与时间无关；c)初始位相 φ 是常数；d)波列在时间上是无限的，即从负无穷的过去延续到正无穷的将来；e)波列在空间上无限延伸．只要上述任一条件不成立，这样的波就不可能是单色波．

任何非单色光均可以看作无穷多单色光以某种权重的复振幅迭加而成．通过傅里叶变换可以求出构成非单色波场的频谱分布．例如，振幅衰减的波列，在 $r=0$ 处，其表达式为

$$E(t)=E_0\exp(-\pi\gamma t-\mathrm{i}\omega_0 t)$$

式中 γ 为振幅的衰减系数，构成这个波场的不同频率单色波复振幅 $\tilde{E}(\omega)$，由 $E(t)$ 的傅里叶变换给出

$$\tilde{E}(\omega)=\int_{-\infty}^{\infty}E(t)\exp(-\mathrm{i}\omega t)\,\mathrm{d}t$$

$$E(t)=\int_{-\infty}^{\infty}\tilde{E}(\omega)\exp(\mathrm{i}\omega t)\,\mathrm{d}\omega$$

其中不同频率的单色光波的强度为

$$I(\omega) = \tilde{E}(\omega)\,\tilde{E}^*(\omega) = \frac{E_0^2}{(\omega-\omega_0)^2 + (\pi\gamma)^2}$$

或

$$I(\nu) = \frac{E_0^2}{4\pi^2}\frac{1}{(\nu-\nu_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}$$

上式给出了波场的各单色光波强度与频率的关系. 通常为描述波场的频谱分布特征，定义如下线型函数

$$g(\nu) = \frac{I(\nu)}{\int_0^\infty I(\nu)\,\mathrm{d}\nu} = \frac{\gamma}{2\pi}\frac{1}{(\nu-\nu_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} \qquad (2.17)$$

这是洛仑兹型函数. 不同频率的单色波以不同的权重 $g(\nu)$ 迭加，从而构成非简谐信号. 任何一个非色波场通过上述方法都可在频率空间中找到一个与之对应的线型函数，来描述其各单色波组分的迭加权重. 对于单色波而言，其线型函数为 $g(\nu) = \delta(\nu-\nu_0)$，其物理意义显而易见，即只含有 $\nu = \nu_0$ 的单色波成分.

2.4 相干迭加的条件

1) 相干条件

在若干波场相遇的空间域内，合振动由迭加原理给出，但实际上我们更关心的是这个交迭区域中总的光强度分布，因为目前所有光的接收器只对光的强度产生响应，不能直接探测出电场的变化.

设有两列复振幅分别为 $\tilde{E}_1(P) = E_{10}(P)\,e^{i\varphi_1(P)}$ 和 $\tilde{E}_2(P) = E_{20}(P)\,e^{i\varphi_2(P)}$ 的波迭加，其合振幅应为 $\tilde{E}(P) = \tilde{E}_1(P) + \tilde{E}_2(P)$，因此，光强的分布为

$$I(P) = \tilde{E}^*(P)\,\tilde{E}(P)$$

$$= I_1(P) + I_2(P) + 2\sqrt{I_1(P)\,I_2(P)}\cos\delta(P) \qquad (2.18)$$

$$I_i(P) = |E_{i0}|^2,\ i=1,2.$$

其中 $\delta(P)=\varphi_1(P)-\varphi_2(P)$ 是两波在 P 点的位相差. 由此可见，总的合成波的光强度并不等于各个波光强之和，而是多了个与 $\delta(P)$ 有关的项，称之为干涉项. 由于这项的出现，意味着在两波交迭的区域内光强度不再是处处均匀，对于使 $\cos\delta(P)>0$ 的点，光强度大，而对于使 $\cos\delta(P)<0$ 的点，光强减弱. 这种因光波的迭加引起光强度的重新分布，叫做光的干涉.

任何光的探测器，用于测量光的强度时都有一定的响应时间，亦即不可能测量光强的瞬时值，测量的结果只是光强在这段响应时间内的平均值. 不同的光探测器响应时间是不相同的. 就现有的光探测器而言，其响应时间都远远大于光波的周期，换句话说，所有光的探测器指示的光强实际上都是光波在很多周期内的平均强度，因此，两列波迭加之后的实测光强应是(2.18)式对光波的很多周期的一段时间内的平均值，即

$$\langle I(P)\rangle = \langle I_1(P)\rangle + \langle I_2(P)\rangle + 2\sqrt{\langle I_1(P)\rangle\langle I_2(P)\rangle}\langle\cos\delta(P)\rangle \qquad (2.19)$$

式中〈 〉表示对远大于光周期的一段时间求平均.

上述对标量波的讨论只是个特例，即两列波振动方向相同. 更一般地讨论两列频率分别为 ω_1 和 ω_2，振动矢量不一定同方向的波的迭加时，应采用矢量波的表示. 设两列平面波为

$$\boldsymbol{E}_1(P,t)=\boldsymbol{E}_{10}(P)\,e^{-i\omega_1 t+i\varphi_1(P)},\ \boldsymbol{E}_2(P,t)=\boldsymbol{E}_{20}(P)\,e^{-i\omega_2 t+i\varphi_2(P)}.$$

所以

$$\boldsymbol{E}(P,t)=\boldsymbol{E}_1(P,t)+\boldsymbol{E}_2(P,t)$$

假定探测器的响应时间为 τ，那么实测合成光强为

$$\begin{aligned}\langle I(P)\rangle &= \langle \boldsymbol{E}^*(P,t)\cdot\boldsymbol{E}(P,t)\rangle = \langle \boldsymbol{E}_1^*\cdot\boldsymbol{E}_1\rangle + \langle \boldsymbol{E}_2^*\cdot\boldsymbol{E}_2\rangle \\ &\quad + 2\mathrm{Re}\langle \boldsymbol{E}_1^*\cdot\boldsymbol{E}_2\rangle = I_1(P)+I_2(P) \\ &\quad + 2\mathrm{Re}\langle \boldsymbol{E}_{10}^*\cdot\boldsymbol{E}_{20}e^{-i(\omega_1-\omega_2)t+i\delta(P)}\rangle . \qquad (2.20)\end{aligned}$$

$$\delta(P)=\varphi_2(P)-\varphi_1(P),$$

$$\langle \boldsymbol{A}^*(t)\cdot\boldsymbol{B}(t)\rangle = \frac{1}{\tau}\int_0^{\tau}\boldsymbol{A}^*(t)\cdot\boldsymbol{B}(t)\,\mathrm{d}t \qquad (2.21)$$

如果(2.20)式中的干涉项平均值为0，即空间区域任何一点的合成光强等于两列波光强之和，则没有强度重新分布的干涉现象. 干涉只能发生在干涉项平均值不为0的场合. 若两列波产生干涉，在经典意义上，我们说这两列光波为相干光. 由(2.20)式干涉项的表达式，可以看出产生相干迭加必须具备如下三个条件.

i) $\omega_2=\omega_1$ 即两列光波应当具有相同的频率. 否则由于 $\tau \gg \frac{2\pi}{\omega}$，干涉项的平均值必为0.

ii) $\boldsymbol{E}_{10}\cdot\boldsymbol{E}_{20}\neq 0$ 即两列波的振动方向不能相互垂直. 当然这不意味着两列波振动方向一定要平行，即使振动方向成一定的角度，这两列波也是可能发生干涉的，不过这时要将它们分解成为相互平行和相互垂直的分量，而只在相互平行的分量之间才会产生干涉.

iii) 位相差 $\delta(P)=\varphi_2(P)-\varphi_1(P)$ 在观察时间 τ 内要恒定. 如果 $\delta(P)$ 是时间的函数，在 τ 时间内 $\delta(P)$ 可在 $0\sim 2\pi$ 之间取任何值，于是，$\langle\cos\delta(P)\rangle=0$，干涉的强度分布(条纹)就会不稳定乃至消失. 当然，这个条件与仪器响应时间有关，当响应时间 τ 很小，那么，虽然 $\delta(P)$ 是时间的缓变函数，但仍然可以观察到干涉现象. 若 τ 较大，则要求 $\delta(P)$ 具有更高的稳定性才能维持干涉条纹在观察时间内不模糊.

2) 原子发光的特点

光是由光源中的原子发射的，在普通热光源中，原子发光的特点是每次发射的波列都是有限长，波列的初始位相、振动方向和传播方向都是任意的，亦即同一个原子不同次所发射的波列，其初始位相、振动方向和传播方向彼此无关，不同原子所发射的波列也是彼此无关，因此，由热光源发射的光场可想象为初位相、振动方向和传播方向完全无规的许多波列构成的. 每个波列的持续时间 τ_0 约为 10^{-8} 秒，相应的长度为米的量级. 对于单个原子

发射的光场，若接收器的响应时间 τ 远大于 τ_0，亦即在探测时间内接收到许多无规的波列，它们的无规性使得干涉项在 τ 时间内平均为 0. 如若光源波列持续时间 τ_0 很长，而接收器响应时间足够短，使得 $\tau \ll \tau_0$，那么接收器就可以探测到两个波列迭加之后总光强的瞬时值，因此，对 τ 求时间的平均值实际上就是瞬时值，两波列的干涉会改变光强的空间分布，这个分布可以被观察出来，因而是相干迭加.

对于两个普通光源或同一光源中不同原子发射的光场，由于位相的无规性，使得 $\cos\delta(P)$ 的值在 ± 1 之间无规地迅速变化，这将导致干涉项在 τ 时间内平均值为 0，因此，这样的两个光源是非相干的.

总之，不管两列波是相干还是非相干，在它们交迭的区域内其合振动都服从迭加原理，亦即线性迭加，这是所有线性系统的共同特点. 但迭加的结果则因光源是相干还是非相干而有根本区别：相干光的迭加将导致光强度在空间重新分布，形成干涉条纹；而非相干的迭加并不改变光强度的空间分布，各点的总光强等于两个波列光强之和. 因此可以说，相干光系统是复振幅的线性系统，而非相干光系统则是光强的线性系统.

3) 不同频率的单色光迭加—光学拍

两个振动方向相同、振幅相等而频率相差很小的单色波的迭加将产生光学拍的现象. 设有两列沿 z 轴传播的波 $E_1 = E_0\cos(\omega_1 t - k_1 z)$ 和 $E_2 = E_0\cos(\omega_2 t - k_2 z)$，迭加之后的合振动为

$$E = 2E_0\cos(\omega_m t - k_m z)\cos(\bar{\omega} t - \bar{k} z), \qquad (2.22)$$

$$\bar{\omega} = \frac{1}{2}(\omega_1 + \omega_2), \quad \bar{k} = \frac{1}{2}(k_1 + k_2),$$

$$\omega_m = \frac{1}{2}(\omega_1 - \omega_2), \quad k_m = \frac{1}{2}(k_1 - k_2).$$

其中 ω_m 和 k_m 分别称为调制频率和调制波数. 上式表明合成波是一个频率为 $\bar{\omega}$ 而振幅随时间和位置在 $0 \sim 2E_0$ 之间变化的波. 由于 $\bar{\omega} \gg \omega_m$，因此，振幅的变化缓慢而 E 变化极快. 合成的光强

为

$$I = 4E_0^2\cos^2(\omega_m t - k_m z) = 2E_0^2[1 + \cos 2(\omega_m t - k_m z)] \quad (2.23)$$

合成波的光强随时间和位置在 $0 \sim 4E_0^2$ 之间变化，这种强度时大时小的现象叫做拍. 显然，拍频等于 $2\omega_m$，即为振幅调制频率的两倍.

应注意，表面上看拍和干涉条纹的强度在空间的分布很相似，但它们实质上是不同的. 干涉条纹的强度在空间上的分布固定不变，而光学拍的等振幅面则随时空变化着，若在某一空间观察拍，即可看到该点的强度时强时弱周期性地变化着，它是一个运动的空间分布.

例 1 一个反射面具有复振幅反射系数 $\rho = \rho_0 e^{-i\delta}$，当入射波为 $E_i(x,t) = E_0 e^{-i(\omega t - kx + \varphi)}$，其反射波为

$$E_r(x,t) = \rho_0 E_0 e^{-i(\omega t + kx + \varphi + \delta)}$$

设 $\rho_0 \neq 1$，证明合成的总场将包含一部分驻波和一部分行波.

解 注意到由于反射波与入射波的传播方向相反，因此，$E_r(x,t)$ 中的 kx 项为正号. 总场为入射波与反射波的迭加，采用复振幅法有

$$\begin{aligned}
\tilde{E}(x,t) &= E_0 e^{-i(-kx+\varphi)} + \rho_0 E_0 e^{-i(kx+\varphi+\delta)} \\
&= E_0 e^{-i(\varphi+\frac{\delta}{2})}[e^{i(kx+\frac{1}{2}\delta)} + e^{-i(kx+\frac{1}{2}\delta)} \\
&\quad - (1-\rho_0) e^{-i(kx+\frac{1}{2}\delta)}] \\
&= 2E_0\cos\left(kx + \frac{\delta}{2}\right)e^{-i(\varphi+\frac{\delta}{2})} - E_0(1-\rho_0)e^{-i(kx+\varphi+\delta)}
\end{aligned}$$

第一项正是(2.16)式所示的驻波场复振幅，第二部分表示一行波场. 若 $\rho_0 = 1$，则行波场将消失.

2.5 相速和群速

相速是单色波所特有的一种速度. 单色波是时间的谐波，其一般表达式为 $E(\boldsymbol{r}, t) = E_0(\boldsymbol{r})\sin[\omega t - \phi(\boldsymbol{r})]$，其中 $E_0(\boldsymbol{r})$ 和

$\phi(r)$ 都是位置的实标量函数，$\phi(r)$ 是随距离而变的相位项. $\phi(r)$ = 常数，便是波阵面(等相面)，它在空间的位移速度称为相速. 相速由等相位方程 [$\omega t - \phi(r)$ = 常数]求出，其值为

$$v^{(p)}(r) = \frac{\omega}{|\nabla\phi|}. \tag{2.24}$$

对于平面谐波而言，$\phi(r) = k\cdot r - \varphi_0$，$\nabla\phi(r) = k$，所以 $v^{(p)} = \frac{\omega}{k}$.

注意，相速在某些场合下(反常色散区)可以大于真空中的光速，但它并不是能量传播的速度，也不能从实验上测定.

单色波是种理想的波动，实际的波都是由许多不同频率的单色波按一定方式迭加而成，称之为波群或波包. 最简单的波包是由两个频率单色波的合成波群[(2.22)式]. 由于实验上测定的光强正比振幅的平方，而振幅的大小本身又是随时空改变，波群的光能量位移速度就是等振幅面的传播速度，称之为群速. 群速的值由等幅平面方程求出(假定波群所含的频率范围很窄)，即

$$u = \frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k} = v - \lambda\frac{\delta v}{\delta\lambda}, \quad v = \frac{\omega}{k} \tag{2.25}$$

式中 $\frac{\delta v}{\delta\lambda}$ 表示介质的色散，亦即单色波在介质中的传播速度随波长不同的改变速率. 在无色散介质中，由于不同波长的光波具有相同的相速，因此它们迭加之后，等幅面与等相位面的传播速度相同. 只有在这种场合下，才可以说波包的群速等于相速.

当然在一般情况下，群速与组成此波包的任何一个单色波的相速都不相同，记住(2.25)式，便可由色散关系计算出群速的值. 在正常色散介质中，即 $\frac{\delta v}{\delta\lambda} > 0$，$u < v$；在反常色散介质中，即 $\frac{\delta v}{\delta\lambda} < 0$，$u > v$. 顺便指出，这里似乎出现了群速 u 大于光速 c 的奇怪结果，在反常色散即介质吸收带区域内，u 确实可以大于 c，

但在这里信号又以另一个不同的速度传播，叫做信号速度 v_s. 只有在共振吸收带之外，$v_s = u$. 而且在所有情况下，都相当于能量传递的速度，永远不超过 c.

另一个有趣的现象是：当 $u < v$，由于信号可认为是迭加在一列连续波上的某种调制，既然信号传播速度慢于相速，那么一个给定调制包络的各分立波会在包络后端出现，传播至前向边缘，然后消失. 当 $u > v$ 时，就会发生相反的情况.

3 干　　涉

3.1 相干光产生的方法

1) 点光源和扩展光源

理想的点光源可想象为单个原子的发光体，在某个时刻它向整个空间发射单色的波列，波列持续时间约为 $\tau_0 = 10^{-8}$ 秒. 同一个原子发射的不同波列的初始位相、振动方向是无规的，即不同波列之间不相干，但同一波列是相干的. 因此，同一原子发射的光场若分成两束，并使它们在某空间区域内迭加，只要这两束光到达空间某点的时间差小于 τ_0，以保证迭加的波场是来源于同一波列，那么它们必然会产生干涉. 在另一时刻按同样方式到达此空间的两束波，虽然其位相、振动方向与前一时刻完全无关，但由于此两束光来源于同一波列，故仍然是相干的. 因此，点光源可认为是相干光源. 但要记住，当由点光源分出的两束光到达交迭区域的时间差大于 τ_0，点光源就不再是相干光源了.

扩展光源可看作是由许多独立发光的原子构成的. 虽然同一原子发出的波列是相干的，但不同原子发射的波列是不相干的，因此，由扩展光源发出的光场可认为是其中各个原子发射光场的非相干迭加，即强度的线性迭加. 通常实验上所说的点光源并不是理想的单原子光源，而是尺度较小的扩展光源，只要光源尺度的影响可以忽略，这种光源也近似地认为是点光源.

2) 干涉波场的产生方法

来源于点光源的光波是相干的，为了产生干涉场，首先将同一波列分解为两束，然后使它们经过不同途径再在某区域相遇，从而产生干涉花样. 分解波列有两种方法，一是分波前法，即用某种方法将点光源的波前分割为两部分，然后使之交迭起来. 注

意，被分解是波前面，不一定是波阵面．二是分振幅法，即利用透明薄板的第一表面和第二表面对入射光依次反射，将入射光的振幅分解成若干部分，由这些部分交迭便可构成干涉场．注意，第二种方法并不限于对点光源的波列的分解，扩展光源也适用于振幅分解法．若不同原子的波列经分解—重迭之后所形成的干涉场恰好一致，那么干涉条纹的亮度会因为采用扩展光源反而增强，这便是第二种方法比第一种方法的优越之处．

3) 相干度和可见度

干涉实验的一般光程如图 3.1 所示．两个相干光场复振幅分别为 $\tilde{E}_1(P)$ 和 $\tilde{E}_2(P)$，在 P 点合成光强为

$$I(P) = I_1(P) + I_2(P) + 2\mathrm{Re}\langle \tilde{E}_1 \tilde{E}_2^* \rangle \quad (3.1)$$

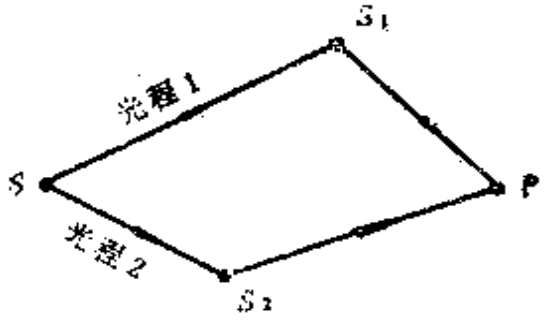


图 3.1　在干涉实验中的一般光程

我们取 t 为光信号通过光程 1 所需的时间，而取 $t+\tau$ 为另一光信号通过光程 2 所需的时间．通常定义两个光场的相干函数 $\Gamma_{12}(\tau)$ 为

$$\Gamma_{12}(\tau) = \langle \tilde{E}_1(t)\, \tilde{E}_2^*(t+\tau) \rangle$$

于是(3.1)中的相干项可表为 $2\mathrm{Re}\Gamma_{12}(\tau)$．函数 $\Gamma_{11}(\tau) = \langle \tilde{E}_1(t) \times \tilde{E}_1^*(t+\tau) \rangle$ 称为自相干函数．显然有 $I_1 = \Gamma_{11}(0)$，$I_2 = \Gamma_{22}(0)$．归一化相关函数称为部分相干度 $\gamma_{12}(\tau)$，即

$$\gamma_{12}(\tau) = \frac{\Gamma_{12}(\tau)}{\sqrt{\Gamma_{11}(0)\,\Gamma_{22}(0)}} = \frac{\Gamma_{12}(\tau)}{\sqrt{I_1 I_2}} \quad (3.2)$$

因此，干涉场的光强可表示为

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2}\ \mathrm{Re}\gamma_{12}(\tau) \quad (3.3)$$

通常函数 $\gamma_{12}(\tau)$ 是 τ 的复数周期函数．若 $|\gamma_{12}(\tau)|$ 不为零而取某一数值，则可产生干涉条纹．光场的相干性取决于 $|\gamma_{12}|$ 的大小：$|\gamma_{12}|=1$，即完全相干；$0<|\gamma_{12}|<1$，即部分相干；$|\gamma_{12}|=0$，即完全不相干．干涉条纹的极大和极小值分别为：

$$I_{max} = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2}\,|\gamma_{12}|, \quad I_{min} = I_1 + I_2 - 2\sqrt{I_1 I_2}|\gamma_{12}|$$

干涉条纹的可见度V定义为

$$V=\frac{I_{max}-I_{min}}{I_{max}+I_{min}}=\frac{2\sqrt{I_1I_2}\,|\gamma_{12}|}{I_1+I_2} \tag{3.4}$$

由此式可知，即使光场是完全相干（$|\gamma_{12}|=1$），为了在实际上能观察到干涉花样，还要求两束光的强度不易相差太悬殊，否则可见度V将趋于零. 在$I_1=I_2$的特殊情况下，$V=|\gamma_{12}|$，即条纹的可见度等于部分相干度的模量.

4) 半波损失

讨论干涉问题的关键在于计算光程差，在采用分振幅法产生干涉场时，必须计算从薄板上、下两面反射的两束光的光程差. 根据由光的电磁理论导出的菲涅尔公式，当一束光在界面上反射时，其中电矢量的方向可能发生突然的反向，或说振动的位相突然改变π，由此而引起的附加程差$\pm\lambda/2$叫做半波损失. 可见在计算经过反射的光束的光程时，要注意是否有半波损失存在. 在实际问题中我们关心的是由上下表面反射的两束光的有效程差，而不必具体地研究一束光的光程. 为此只要记住两反射波之间的光程差存在半波损失的条件就行了（图3.2），即

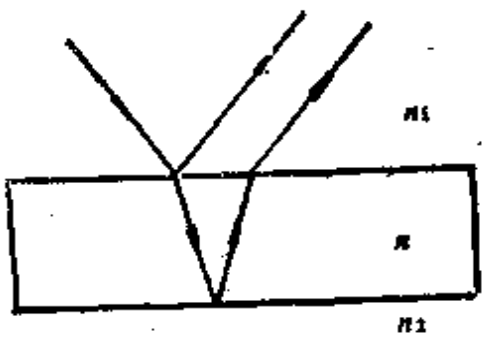


图 3.2 半波损失

$n_1<n>n_2$ 或 $n_1>n<n_2$，有半波损失； (3.5)

$n_1<n<n_2$ 或 $n_1>n>n_2$，无半波损失.

应注意，有无半波损失的差别仅在于干涉条纹的亮暗条纹对调，并不影响条纹的其他特征，如干涉花样的形状、间隔或可见度等. 如果问题仅在于研究条纹的相对移动，那么不必去考虑有关半波损失的问题.

5) 干涉条纹定域

如果两束相干光在整个交迭空间都能产生清晰的干涉花样，那么我们就说这个干涉场是非定域场. 采用点光源产生的干涉场

都是非定域的．相反地，若干涉场只在某个面上才能观察到清晰的干涉花样，那么我们说该干涉定域在这个面上，采用扩展光源产生的干涉场都是定域场．

6）干涉的类别

干涉分为分波前法和分振幅法，即

- 分波前法（点光源或狭缝光源）
  - 杨氏干涉　靠两小孔（或缝）分解，非定域
  - 菲涅尔双面镜　靠反射分解，非定域
  - 菲涅尔双棱镜　靠折射分解，非定域
  - 洛埃镜　靠反射和直射分解，非定域
  - ……
  - 多光束干涉　靠光栅多狭缝分解
- 分振幅法（靠反射、透射分解）
  - 薄膜干涉（平面双光束干涉）
    - 等倾干涉
      - 点光源，非定域
      - 扩展光源，定域于无穷远处
    - 等厚干涉
      - 点光源，非定域
      - 扩展光源，定域薄膜表面（楔角不大）
  - 迈克尔逊干涉
    - 等倾干涉
      - 点光源，非定域
      - 扩展光源，定域于无穷远处
    - 等厚干涉
      - 点光源，非定域
      - 扩展光源，定域
  - 多光束干涉　等倾干涉，扩展光源，定域于无穷远处（F-P 干涉）

3.2　分波前法干涉

1）两列球面波的干涉场

两个等强度点源 Q_1 和 Q_2 发出的球面波到达 P 点的复振幅为 $\tilde{E}_1(P)=E_{01}(P)\,e^{i\varphi_1(P)}$ 和 $\tilde{E}_2(P)=E_{02}(P)\,e^{i\varphi_2(P)}$，设 P 点与振源的距离 r_1 和 r_2 远大于 $\overline{Q_1Q_2}=d$，即可认为 $E_{01}(P)=E_{02}(P)=E_0$，场的光强为

$$I(P) = 4E_0^2 \cos^2\frac{\delta(P)}{2} \tag{3.6}$$

$$\delta(P) = \varphi_1(P) - \varphi_2(P) = (\varphi_{10} - \varphi_{20}) + \frac{2\pi}{\lambda}(r_1 - r_2) \tag{3.7}$$

极大值为　　$\Delta L = r_1 - r_2 = j\lambda$，$j = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$

极小值为　　$\Delta L = r_1 - r_2 = \left(j + \frac{1}{2}\right)\lambda$

上面假设了 $\varphi_{10} = \varphi_{20} = 0$. 可见干涉条纹是以 Q_1，Q_2 为焦点的回转双曲面族. 这是非定域的干涉场，当观察屏幕的取向不同，所观察到的干涉条纹形状也不相同. 在 $\varphi_{10} = \varphi_{20}$ 场合，当屏放置在 Q_1 和 Q_2 连线的垂线上，条纹为同心圆；当屏放置在 Q_1 和 Q_2 连线上，条纹为双曲线. 若 $\varphi_{10} - \varphi_{20} = \pi/2$，上述条纹移动了 1/4 条纹间距. 若 $\varphi_{10} - \varphi_{20} = \pi$，则条纹将移动了 1/2 条纹间距，亮暗互调.

2) 杨氏干涉实验

这是最典型的分波前法产生的干涉场，如图 3.3 所示. $d^2 \ll D^2$，$\rho^2 \ll D^2$，ρ 为屏上横向观察范围，S 为狭缝光源，设在 S_1 和

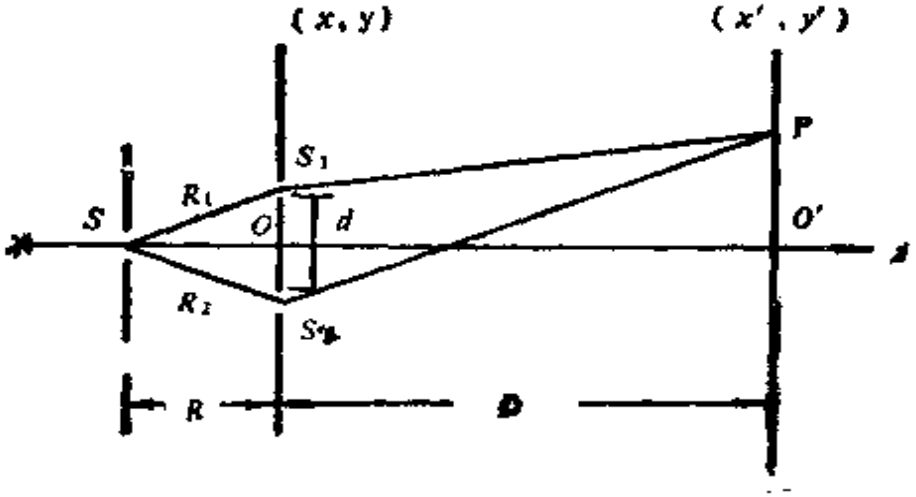


图 3.3　杨氏实验装置

S_2 的光强均为 I_0，且 $\varphi_{10} = \varphi_{20}$，$P$ 点坐标为 (x', y')，干涉场的光强 $I(P)$ 为

$$I(P)=4I_0\cos^2\left(\frac{d\pi}{D\lambda}x\right) \tag{3.8}$$

相邻条纹的间距为

$$\Delta x=\frac{\lambda D}{d}\approx\frac{\lambda}{\Delta\theta} \quad 或 \quad \Delta x\cdot\Delta\theta=\lambda, \tag{3.9}$$

$$\Delta\theta\approx\frac{d}{D},$$

$$x'=j\frac{D\lambda}{d}\ (\text{亮条纹}),\quad x'=\left(j+\frac{1}{2}\right)\frac{D\lambda}{d}\ (\text{暗条纹}).$$

例 1 讨论屏上条纹的变化情况（参见图 3.3）.

解 a) 将光源 S 向上移动. 此时，S_1 和 S_2 的位相 $\varphi_{10}\neq\varphi_{20}$，由于 $\varphi_{10}-\varphi_{20}=\frac{2\pi}{\lambda}(R_1-R_2)$，这里 R_1 应小于 R_2，$\varphi_{10}-\varphi_{20}<0$. 我们选择原来 O' 处的零级条纹，即 $\delta(O')=0$，作为参考条纹，跟踪此条纹的移动，按照 (3.7) 式，在 $\delta(P)=0$ 时，$(r_1-r_2)=\frac{(\varphi_{20}-\varphi_{10})\lambda}{2\pi}>0$，则此时零级条纹应位于 $r_1>r_2$ 的位置，即向下移动.

b) 缝光源 S 移近双缝. 根据前面的公式，此时条纹的位置、间隔并不变化.

c) 观察屏移离双缝. 按照 (3.9) 式，条纹间隔 $\Delta x'$ 增大，即条纹向两边扩散，但中心零级条纹不动. （试考虑，若用白光作光源将观察到什么现象？）

d) 两缝间距加倍. 条纹间隔 $\Delta x'$ 为原来的一半，即条纹变密.

e) 若在 S_1 处放置 $n>1$ 的透明薄膜. 由于 S_1P 的光程增加，考察原来在 P 点的 j 级条纹，要保持 $S_1P-S_2P=$ 常数，r_2 应相应地增加，所以 P 点将上移. 若已知条纹移动的距离及薄膜的厚度，便可求出其折射率 n.

3) 两束平行光的干涉场

这是在现代光学中经常遇到的干涉场，它相当于两相干点源

位于无穷远的情况．如图 3.4 所示，两束同频率的平行光同时照射在$z=0$的波前上，其在 o 点初相分别为 φ_{10} 和 φ_{20}，传播的方向角分别是$(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1)$和$((\alpha_2, \beta_2, \gamma_2)$，振幅为 E_1 和 E_2，于是在波前面(xoy)上位相差和光强分布为

$$\varphi_1(x,y) = k(x\cos\alpha_1 + y\cos\beta_1) - \varphi_{10}$$

$$\varphi_2(x,y) = k(x\cos\alpha_2 + y\cos\beta_2) - \varphi_{20}$$

$$\delta(x,y) = k(\cos\alpha_1 - \cos\alpha_2)x + k(\cos\beta_1 - \cos\beta_2)y + \varphi_{20} - \varphi_{10}$$

$$I(x,y) = (E_1^2 + E_2^2)\{1 + V\cos[k(\cos\alpha_1 - \cos\alpha_2)x + k(\cos\beta_1 - \cos\beta_2)y + \varphi_{20} - \varphi_{10}]\}$$

式中 V 是条纹的可见度．

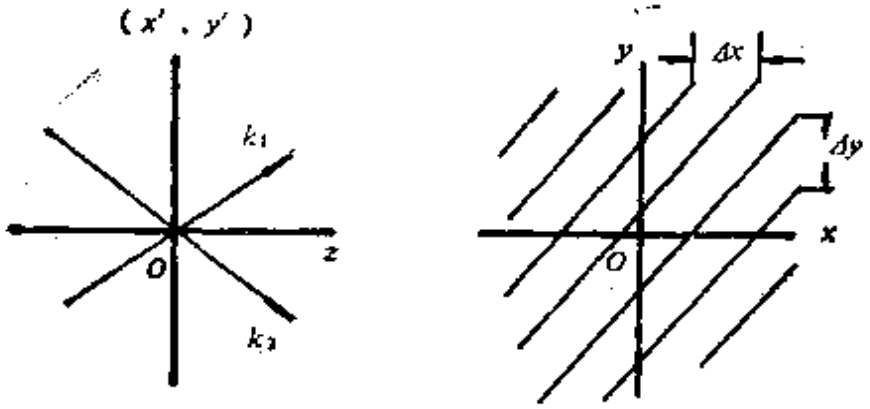


图 3.4　两束平行光的干涉

可见，干涉条纹是一组平行的直线．沿 x,y 两方向的条纹间距为

$$\Delta x = \frac{\lambda}{\cos\alpha_1 - \cos\alpha_2}, \Delta y = \frac{\lambda}{\cos\beta_1 - \cos\beta_2} \tag{3.10}$$

通常定义它们的倒数为空间频率 f_x 和 f_y，即代表单位长度内的条纹数．

4) 三束相干光的干涉场

例 2　考虑如图 3.5 所示的三狭缝在平行光入射时的干涉图样，假设缝宽和衍射效应的影响可以忽略不计．a) 第一级主极大的 θ 角是多少？b) 把 a) 的结果记为 θ_1，并设在零级主极大(即

$\theta=0$) 方向的能流写为 F_0，求在 $\frac{1}{2}\theta_1$ 方向上的能流（以 F_0 为单位，设 $\lambda \ll d$）.

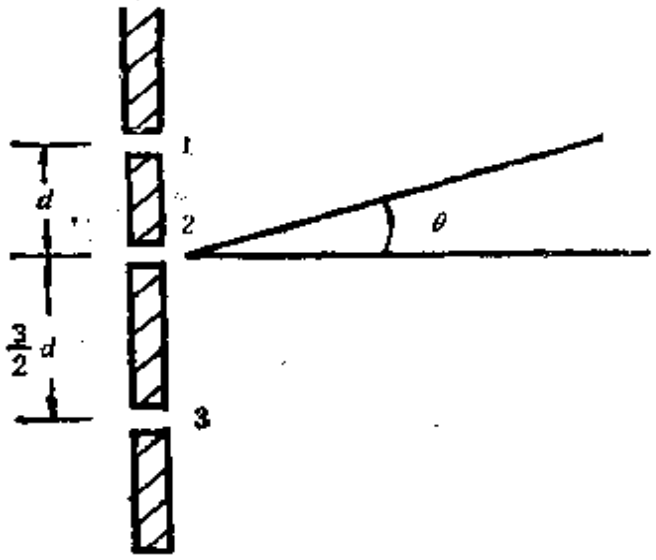


图 3.5 三狭缝干涉

解 a) 狭缝 2 与狭缝 1 之间相位差为

$$\delta=\frac{2\pi}{\lambda}d\sin\theta$$

缝 3 与缝 1 之间的相位差为 $\frac{5}{2}\delta$，根据复振幅迭加法，在 θ 方向的迭加场 $E(\theta)$ 为

$$E(\theta)=A[1+e^{i\delta}+e^{i\frac{5}{2}\delta}]$$

其中 A 为狭缝处的场振幅. 迭加场光强 $I(\theta)$ 为

$$I(\theta)=E^*(\theta)E(\theta)=A^2\left[3+2\left(\cos\delta+\cos\frac{3}{2}\delta+\cos\frac{5}{2}\delta\right)\right]$$

零级（即 $\theta=0$）的光强为 $I(0)=9A^2$，相应的能流为 F_0. 一级主极大位于 $\delta=4\pi$，即

$$d\sin\theta_1=2\lambda,\ \theta_1\approx\sin\theta_1=\frac{2\lambda}{d}$$

b) 在 $\frac{1}{2}\theta_1$ 方向上的光强为

$$I\left(\frac{1}{2}\theta_1\right)=A^2$$

相应的能流为 $\frac{1}{9}F_0$.

3.3 薄膜(薄板)干涉

1) 点光源的干涉

如图 3.6 所示，点光源 S 发出的球面波经平行平晶的前后

面 M_1M_1' 和 M_2M_2' 反射之后，在平晶的左侧空间产生干涉．干涉场可等效于两个相干点光源 S_1 和 S_2 产生的．S_1 和 S_2 分别为 S 在两个平面中的虚像．根据 3.1 的讨论，两球面波的干涉场是以 S_1S_2 为连线的回转双曲面族．整个交迭空间均可观察到干涉

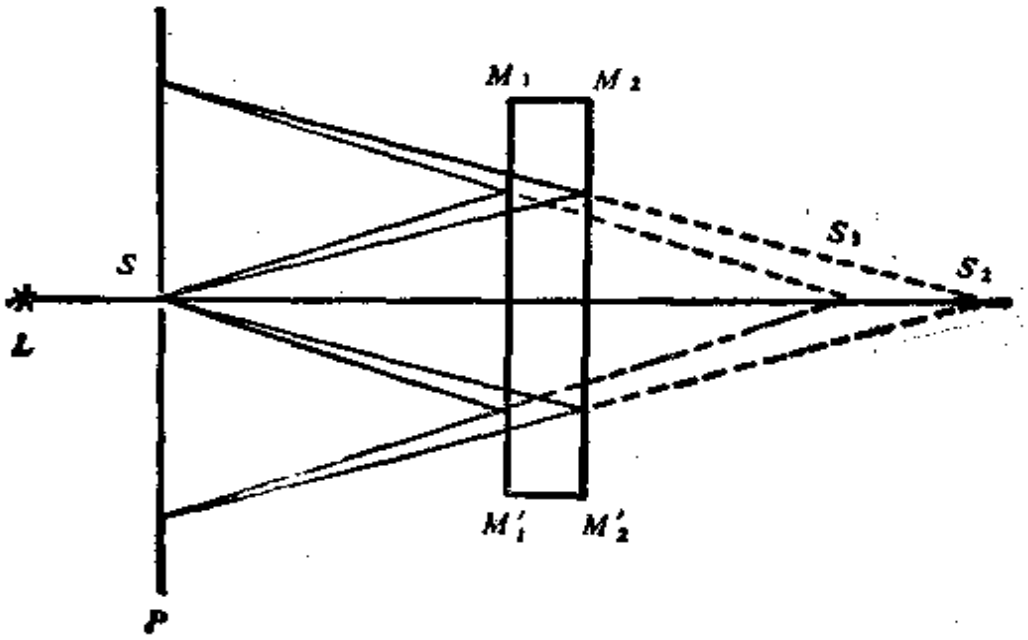


图 3.6　点光源的干涉

花样，因此这是一种非定域干涉，干涉条纹便是屏与双曲面族的交线．图中屏 P 垂直于 S_1S_2 连线，因此干涉条纹是以 S 为圆心的同心圆．如果平行平面有一小楔角，干涉场仍定域在整个空间．

2) 扩展光源的干涉

在图 3.7 中，由 S_1 发出的两束相干光经反射后交于 P，它们在 P 点的光程差设为 Δ_1；由扩展光源中另一点 S_2 发出的另外两束相干光，以光程差 Δ_2 相交于 P，一般 $\Delta_1 \neq \Delta_2$．由于 S_1 和 S_2 是非相干，因此，它们在 P 点产生的条纹之间有位移，可见度下降，故扩展光源中所有点在 P 点产生的总强度，其干涉效应为零．可见在扩展光源的光束迭加区域观察不到干涉现象．但我们总可以找到某个平面，其上面条纹的可见度即使应用扩展光源也不会降低，这个平面称为定域面．对于平行的平板，其定域面在无穷远处（图 3.8），因此通常用透镜聚焦，在焦平面上可观察

到干涉条纹．对于有一小楔角的薄板，定域面在薄板表面附近，观察时可将显微镜或人眼等调焦于板的表面．

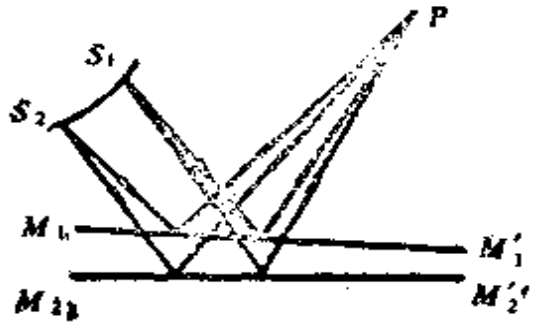


图 3.7　面光源的干涉

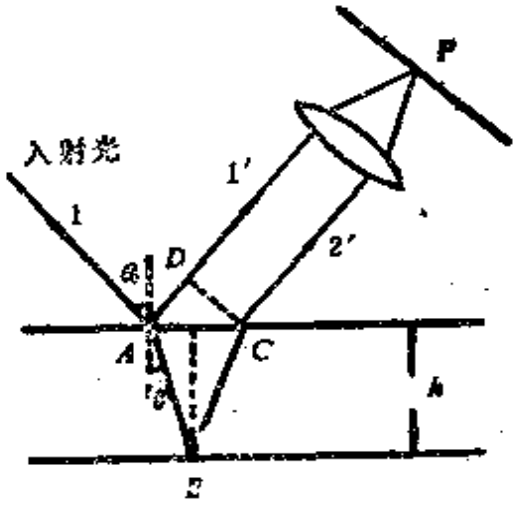


图 3.8　平行平板的干涉

3) 等倾干涉

如图 3.8 所示，入射到厚度为 h 的透明平行平板的单色波，经上、下两表面反射后的两束 1′ 和 2′ 将在无穷远处形成干涉条纹．

平板干涉的光程差 Δ 为

$$\Delta = 2h\sqrt{n^2 - n_0^2 \sin^2\theta_0} = 2nh\cos\theta \qquad (3.11)$$

由此可见，在均匀平板中，干涉条纹由 h 和 θ_0 两个量来控制．当入射角 θ_0 固定不变，而各点的板厚 h 不同，这时每个条纹对应于板厚度相同点的轨迹，称为等厚干涉．当各点板厚相同，改变入射角 θ_0．这时每个干涉条纹是由一入射角来的光产生干涉的结果，称之为等倾干涉．应注意，根据 (3.5) 式的条件，若有半波损失，(3.11) 式应加上附加程差 $\pm\lambda/2$．等倾干涉条纹是一套干涉圆环．

条纹光强的分布函数为

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2}\cos k\Delta \qquad (3.12)$$

$\Delta = m\lambda$ (亮条纹)，$\Delta = (2m+1)\dfrac{\lambda}{2}$ (暗条纹)，m 为正整数．

等倾条纹的中心条纹对应于 $\theta_1 \approx \theta = 0$，其光程差最长，令 $m_0 = \dfrac{\Delta(\theta=0)}{\lambda}$（但 m_0 不一定是整数）. 最大级次 $m_1 = m_0 - \varepsilon, \varepsilon < 1$. 对应于第 m_N 级的次亮条纹通常记为第 N 环，与它相对应的光束入射角 θ_{0N}（考虑了半波损失）为

$$\theta_{0N} = \frac{1}{n_0}\sqrt{\frac{n\lambda}{h}}\sqrt{(N-1)+\varepsilon} \tag{3.13}$$

在焦距为 f 的透镜 L 的焦平面上，亮环的半径为

$$r_N = \frac{f}{n_0}\sqrt{\frac{n\lambda}{h}}\sqrt{(N-1)+\varepsilon} \tag{3.14}$$

相邻条纹的间距 e_N 为

$$e_N = \frac{f}{2n_0}\sqrt{\frac{n\lambda}{h(N-1+\varepsilon)}} \tag{3.15}$$

ε 是中央条纹干涉级次的小数部分. 可见，越向边缘（N 越大），条纹越密.

4) 等厚干涉

此时光程差 Δ 仍由 (3.11) 式给出. 在实际应用中多采用正入射方式即 $\theta_0 = \theta = 0$，此时 $\Delta = 2nh$，相邻等厚条纹对应的厚度差为

$$\Delta h = \lambda/(2n) \tag{3.16}$$

楔形薄膜等厚干涉如图 3.9 所示，由于相邻干涉条纹上的高度相差 $\lambda/2$，条纹间隔 Δx 与楔的顶角之间的关系为（设 n 为两板中间介质的折射率）

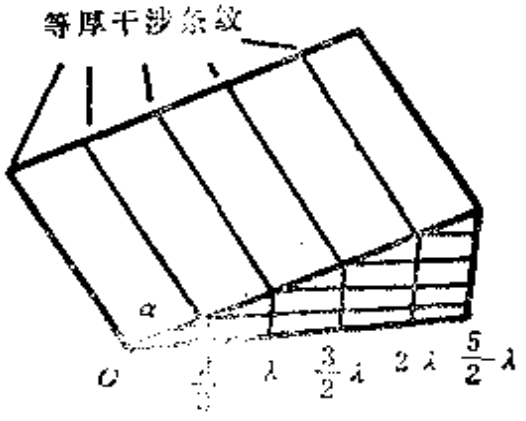


图 3.9 楔形薄膜的等厚条纹

$$\Delta x = \frac{\lambda}{2\alpha n}, \quad \alpha = \frac{\lambda}{2\Delta x n} \tag{3.17}$$

若已知波长 λ，并测得 Δx，便可求出 α 角大小. 常遇到的另一

类问题是利用条纹移动的规律来进行某种测量. 若在楔形的厚端加压力，由于 α 减少，致使条纹间距增加即条纹变疏. 若对上平面均匀加压力即发生平移，此时 α 不变，因此条纹间距 Δx 也不变，但因各点的 h 减少了 Δh，因而引起条纹的移动. 当追踪某特定级次的条纹，h 每变化 $\lambda/2$，则条纹平移的距离恰好等于条纹间隔 Δx. h 增加时，条纹移向棱线，h 减少时，条纹则背离棱线. 记住这些特性就可解决各种实际问题.

例 3 借用钠黄光 ($\lambda = 589 \times 10^{-9}$米) 的反射光，在水平方向上观察一垂直的肥皂膜，膜的顶部非常薄，以至对任何颜色的光看起来都是黑的，此外，共有五条亮条纹，第五条亮纹中心位于膜的底部，问肥皂膜底部的厚度为多少？水的折射率为1.33.

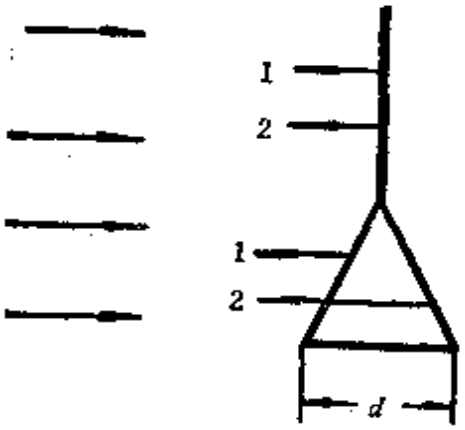


图 3.10 例 8 的图示

解 在膜的顶部，膜可视为无限薄，膜的前后表面所产生的反射光 1、2 的位相差为 π (半波损失)，故反射光干涉相消，呈黑色. 在膜的底部，反射光 1、2 之间的位相差为

$$\delta = \pi + \frac{2nd}{\lambda} \cdot 2\pi$$

底部是第五条亮干涉条纹的中心，即 $\delta = 10\pi$，由上式则可得到 $d = 1.0$ 微米.

例 4 白光垂直入射到一块 $n = 1.5$、厚度 t 为 5000 Å 的薄膜上，问可见光谱中哪一个波长其反射强度为最大？

解 等厚相长干涉公式为

$$2nt = k\lambda + \frac{1}{2}\lambda, \quad k = 1, 2, \cdots.$$

满足此条件的波长，其反射强度最大，即

$$\lambda = \frac{4nl}{2k+1} = \frac{3\times 10^4\ \text{Å}}{2k+1}$$

在可见光谱范围内，满足上式的波长为

$$\lambda = 6000\ \text{Å}\quad (k=2),\quad \lambda = 4285\ \text{Å}\quad (k=3).$$

5）牛顿环

如图 3.11 所示，R 很大，第 m 级暗环半径 r_m 为相邻环之间的间距 e_m

$$e_m = r_{m+1} - r_m \approx \frac{1}{2}\sqrt{\frac{R\lambda}{m}}, \quad (3.18)$$

依靠测量第 m 和第 k 圈的半径可求 R，

$$R = \frac{r_m^2 - r_k^2}{(m-k)\lambda}. \quad (3.19)$$

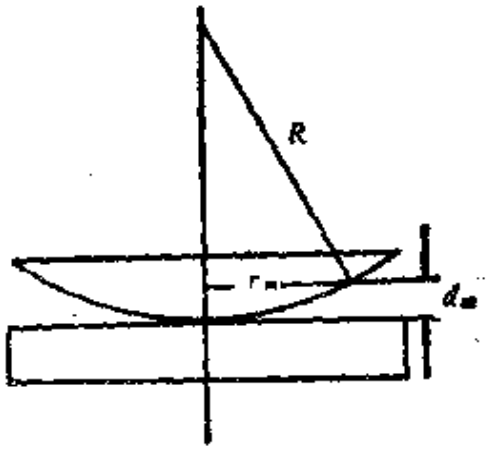


图 3.11　牛顿环

条纹移动的规律与楔形干涉类似.要注意，牛顿环与等倾干涉圆环有所不同：等倾干涉圆环中心可能是亮斑或者暗斑，这取决于中心处的光程差，而空气隙的牛顿环，其中心总是暗斑，若实验装置中相应的介质折射率满足无半波损失条件，则牛顿环中心总是亮斑；等倾干涉的中心对应于最高的干涉级次，越向边缘，干涉级次越低．而牛顿环则相反，中心干涉级次最低，环半径越大的条纹，干涉级次越高．

例 5　由真空中波长分别为 650 毫微米和 520 毫微米的光组成的一束光，垂直入射到一个水平放置在光学平晶上的正球形透镜上．透镜的曲率半径为 85 厘米，透镜与平晶之间是空气．如果 λ_1（=650 毫微米）光的第 m 条暗条纹与 λ_2（=520 毫微米）光的第 $(m+1)$ 条暗条纹相重叠，试求这条暗条纹的直径．

解　按题意 λ_1 的 r_m 等于 λ_2 的 r_{m+1}，据 (3.17) 式则有 $\sqrt{mR\lambda_1} = \sqrt{(m+1)R\lambda_2}$，即 $650m = 520(m+1)$，所以 $m=4$，代进式 (3.17)，求得 $r_4 = 1.49$ 毫米．

例 6　牛顿环也可以在如图 3.12 所示的两个曲率半径很大

的平凸透镜之间的空气层中形成. 设平凸面 A 和 B 的曲率半径分别为 R_A 和 R_B，在 $\lambda = 600\text{nm}$ 单色光垂直入射下，观测到它们

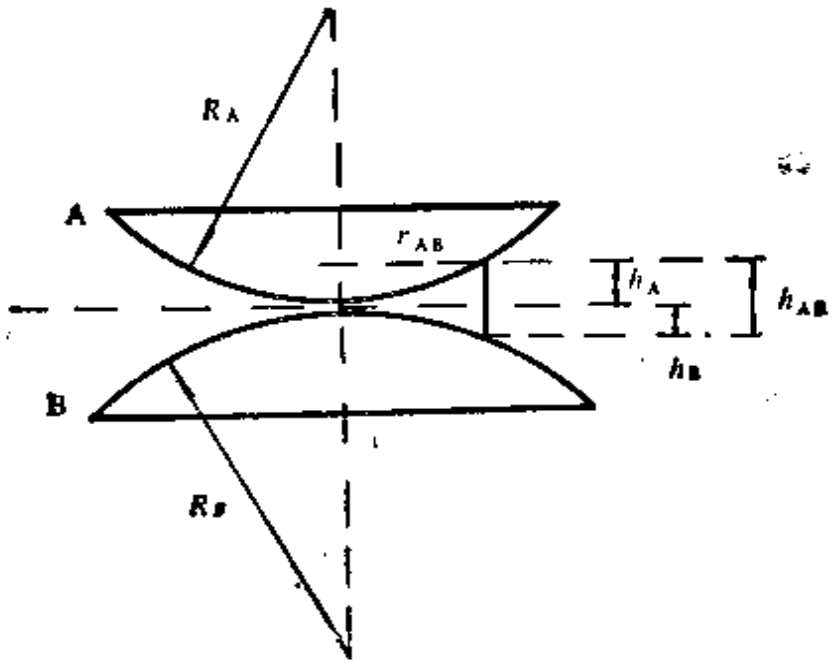


图 3.12　例 6 的图示

之间的空气层产生的牛顿环，第 10 个暗环的半径 $r_{AB} = 4$ 毫米. 若有曲率半径为 R_C 的平凸透镜 C，并且 B、C 组合和 A、C 组合产生的第 10 个暗环的半径分别为 $r_{BC} = 4.5$ 毫米、$r_{AC} = 5$ 毫米，试计算 R_A, R_B, R_C.

解　牛顿环第 N 个暗环的半径 r_N 和相应的空气厚度 h_N 之间关系为，

$$r_N^2 = 2Rh_N - h_N^2 \approx 2Rh_N,$$

因此有，

$$h_{AB} = h_A + h_B = \frac{1}{2}r_{AB}^2\left(\frac{1}{R_A} + \frac{1}{R_B}\right),$$

$$h_{BC} = \frac{1}{2}r_{BC}^2\left(\frac{1}{R_B} + \frac{1}{R_C}\right),$$

$$h_{AC} = \frac{1}{2}r_{AC}^2\left(\frac{1}{R_A} + \frac{1}{R_C}\right).$$

对 A–B 组合，第 10 个暗环满足：$2h_{AB} = 10\lambda$，故有，

$$10\lambda = r_{AB}^2\left(\frac{1}{R_A} + \frac{1}{R_B}\right),$$

同理有，

$$10\lambda = r_{BC}^2\left(\frac{1}{R_B} + \frac{1}{R_C}\right),$$

$$10\lambda = r_{AC}^2\left(\frac{1}{R_A} + \frac{1}{R_C}\right).$$

联立求解上述方程得到：$R_A = 6.275$ 米，$R_B = 4.637$ 米，$R_C = 12.399$ 米.

3.4 迈克尔逊干涉仪

迈克尔逊干涉仪（图 3.13）属于分振幅法干涉，与薄板干涉不同，它可将两束相干光完全分开，并且光程差可由平移反射镜 M_1 或 M_2 来改变. 这是它的主要优点，因而有着重要的应用价值.

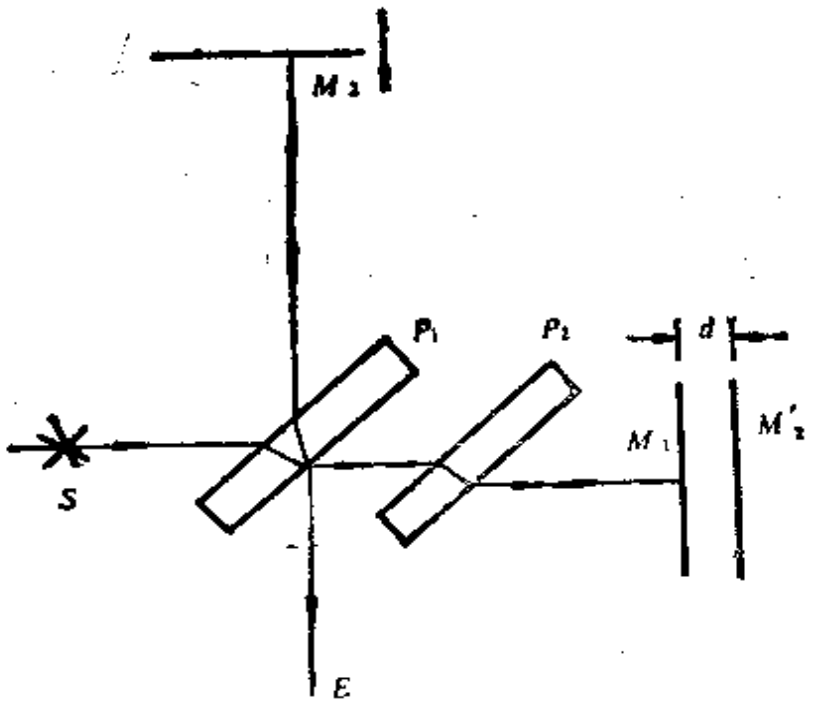


图 3.13 迈克尔逊干涉仪

调节两个反射镜，可以得到从等厚直条纹到等倾圆条纹的不

同干涉条纹.

1) **等厚干涉的直条纹**

当出现等厚干涉直条纹时，M_1 和 M_2' 相距不远且形成一微小夹角 α，即构成空气尖劈，其光程差公式及干涉条纹的性质完全与 3.3 中分析的结果相同. 这里调节反射镜 M_2 可以改变空气隙厚度 h 和倾斜角度 α，从而引起条纹的移动和条纹间距的改变. 设厚度 h 改变 Δh，将引起条纹移动的数目 ΔN 为，

$$\Delta N = 2\Delta h/\lambda. \tag{3.20}$$

在 α 较小时，相邻条纹间距 e 随 α 变化规律为

$$e = \lambda/2\alpha. \tag{3.21}$$

2) **等倾干涉的圆条纹**

当 M_1 和 M_2' 平行时，出现等倾干涉的圆条纹. 由于这是空气薄膜的等倾干涉，不必考虑半波损失，而且(3.11)式中的折射角 θ 与光束射向镜面的入射角 θ_0 相同，因此，光程差 Δ 为

$$\Delta = 2h\cos\theta_0. \tag{3.22}$$

可见，改变 h(即调节 M_2) 或改变入射角 θ_0，都将引起条纹的变化.

等倾干涉条纹位于无限远或透镜的焦面上，在干涉图样中，第 m 级亮条纹的光程差满足 $\Delta = 2h\cos\theta_m = m\lambda$，其圆环的位置由圆环所对应的张角 θ_m 来确定. 可见，级次越高的干涉条纹，其张角应越小，换句话说，圆环中心条纹的级次最高，越向边缘，干涉条纹的级次越小. 这一点是与牛顿干涉条纹截然不同的.

相邻条纹的角间距为

$$\Delta\theta_m = -\frac{\lambda}{2h}\frac{1}{\theta_m} \tag{3.23}$$

其中 $\Delta\theta_m = \theta_{m+1} - \theta_m$，$\theta_m \approx \frac{1}{2}(\theta_m + \theta_{m+1})$. 可见，在 h 不变时，随着 θ_m 的增加(即越向边缘)，条纹的间隔越小，这点与牛顿环相似.

当 h 减小时，对于任一级干涉条纹（它对应于确定的光程差），为了保持其所对应的光程差 $\Delta = 2h\cos\theta_m$ 不变，其干涉条纹应向 θ_m 变小的方向移动，即向中心收缩．当 h 减少 $\lambda/2$ 时，将有一个条纹移入环的中心，中心点的亮暗就要变化一次．利用这一特点，测出视场中心处亮暗变化的次数，便可求出反射镜 M_1 移动的距离 h．这是一切干涉法测长仪器的基本工作原理．

在条纹向中心收缩时，条纹会不断变粗，条纹间距加大，这些现象不难由式(3.15)得以理解．

3) 零级条纹

在迈克尔逊干涉仪的实际调节中，无法从条纹的形状来判断 $h=0$ 时 M_1 的位置，为找到零级条纹的位置，通常利用白光干涉的特点，即除零级条纹外，其余各级次均为彩色．因此，当要确定条纹的级次时，都需利用白光产生的彩色条纹，以找出 $h=0$ 时 M_1 的位置，再改用单色光进行测量．

例7 在如图3.14所示的迈克尔逊干涉仪中，单色（λ = 5461 Å）点光源 S 位于透镜 L 的焦点处，G 为分束器，M_1 为

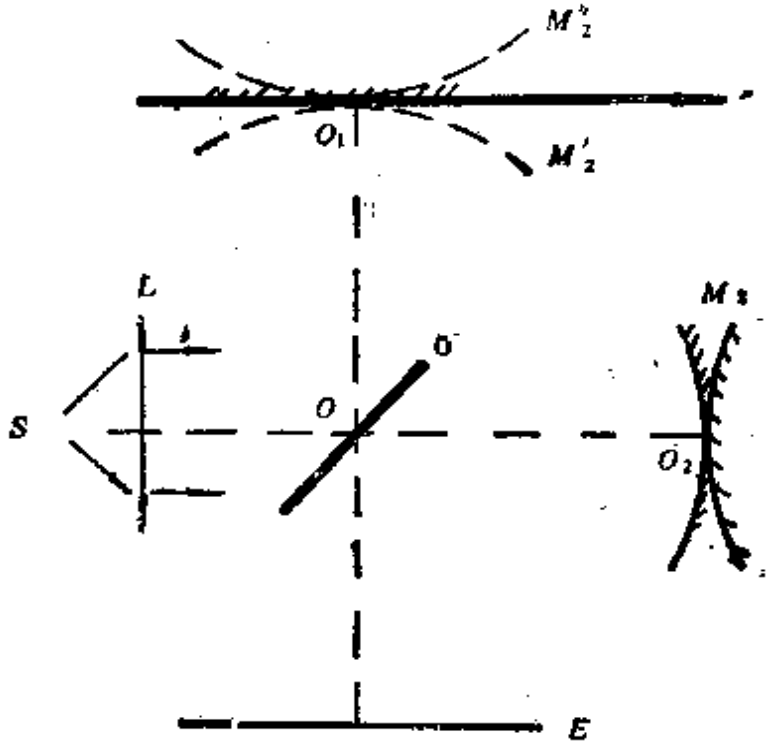


图 3.14 例7的图示

平面反射镜，M_2 为半径 $R=10$ 米的球面镜（凸面或凹面），其球心位于直线 OO_2 上，设 M_2' 或 M_2'' 是 M_2 由分束器成的像，并与 M_1 相切于 O_1 点，现观察在面 E 上的干涉条纹.

a) 干涉环的中心是什么样？计算头三个亮环的半径，试问用凸面镜或者凹面镜得到的结果是否相同？

b) 如果 M_2 是凸面镜，当 M_1 向分束器移动时，干涉环将如何移动？

c) 如果 M_2 是凹面镜，问题 b) 的结论又如何？

解 a) 在面 E 上的干涉图样可等效地视为无半波损失的空气隙牛顿环，若 M_2 为凹面镜，牛顿环由 M_2''-M_1 产生，若 M_2 为凸面镜，牛顿环由 M_2'-M_1 所形成. 在这两种情况下，面 E 上看到相同中央亮斑的牛顿环. 根据 (3.17) 式，第 m 级亮环半径 r_m 为 $r_m=\sqrt{mR\lambda}$. 代进相应数据可得头三个亮环的半径分别为 $r_1=2.34$ 毫米，$r_2=3.30$ 毫米，$r_3=4.04$ 毫米.

b) 在 M_2 为凸面镜时，当 M_1 向分束器移动，M_2''—M_2 之间的空气隙增大，牛顿环从边缘出现，不断向中心收缩，环纹数和条纹的密度不变.

c) 在 M_2 为凹面镜时，当 M_1 向分束器移动，干涉环从中心涌出，向外移动，环纹数和条纹的密度不变. 零级亮环位于 M_1 与 M_2' 的交线上.

3.5 多光束干涉和F-P干涉仪

产生大量相干光束的最普遍方法是振幅分割法. 如图 3.15 所示，由两个平行的、部分反射面之间的多次反射就出现这种分割. 令 r 为反射系数，t 为透射系数，E_0 是初始光线的振幅，两反射面之间的介质不吸收光，相继透射光线的振幅分别为 E_0t^2，$E_0t^2r^2$，$E_0t^2r^4$，…. 任意两条光线之间相应的相位差 (图 3.16) 为

$$\Delta=2kd\cos\theta=\frac{4\pi}{\lambda}d\cos\theta=\frac{4\pi}{\lambda_0}nd\cos\theta. \qquad (3.24)$$

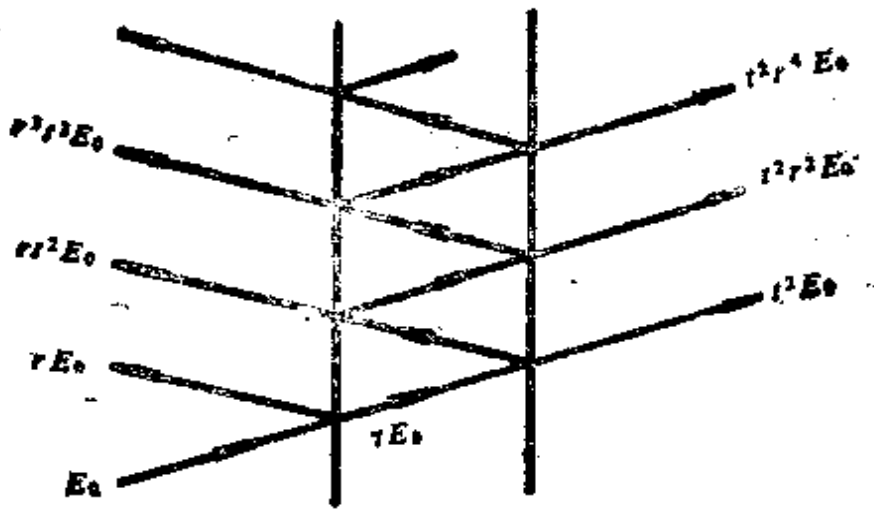


图 3.15 多光束干涉

式中 λ 和 λ_0 分别是介质中和真空中的光波长. 总的透射光场振幅 E_T 为所有透射光线的振幅之和，即

$$E_T = \frac{E_0 t^2}{1 - r^2 e^{i\Delta'}}. \tag{3.25}$$

因此，透射光的强度

$$I_T = I_0 \frac{|t|^4}{|1 - r^2 e^{i\Delta'}|^2}$$

$$I_0 = |E_0|^2 \tag{3.26}$$

考虑到反射时可能发生的相位改变，令 $r = |r| e^{i\Delta'/2}$，其中 $\frac{1}{2}\Delta'$ 是在一次反射时发生的相位改变. 令 $R = |r|^2$ 为一个面的反射比，$T = |t|^2$ 为透射比，则有

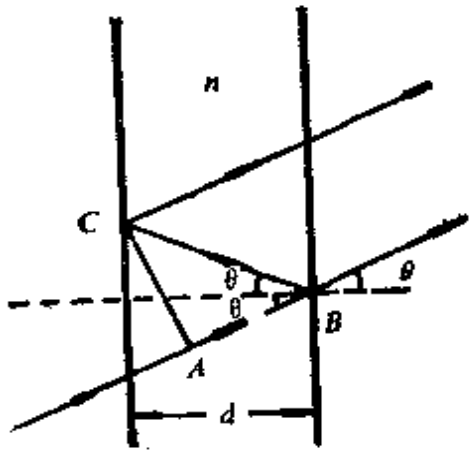


图 3.16 两条相邻光线的程差

$$I_T = I_0 \frac{T^2}{|1 - Re^{i\delta}|^2} = I_0 \frac{1}{1 + F\sin^2(\delta/2)}, \tag{3.27}$$

$$\delta = \Delta + \Delta', \quad F = \frac{4R}{(1-R)^2}, \quad T = 1 - R.$$

称 $1/(1 + F\sin^2\delta/2)$ 为爱里函数，量 F 为精细度系数，它是干涉

条纹锐度的量度.

当爱里函数中正弦项的宗量$\frac{1}{2}\delta = m\pi$时(m为整数)，则对于任何F值，函数值等于极大值1. 因此，多束光干涉的强度将出现一系列最大值. 精细度系数F取决于反射比R，当R极小时，F将很小，因此，爱里函数对总光强的调制作用就不大，以致干涉条纹变宽且模糊. 若R接近于1，即F很大，条纹就极锐. 干涉条纹通常是定域于无穷远处的等倾圆环，每个圆环对应于一个常数值θ.

1) 干涉条纹的特点

光强分布由反射率R决定. 极大值条件为

$$\frac{4\pi}{\lambda_0} nd\cos\theta + \Delta' = 2m\pi, \quad I_T^{(m)} = I_0. \tag{3.28}$$

其中整数m称为干涉级，$I_T^{(m)}$为极大光强. 极小值条件为$\sin\frac{\delta}{2} = 1$，最小光强I_T^{min}为

$$I_T^{min} = \frac{I_0}{1+F} = \left(\frac{1-R}{1+R}\right)^2 I_0. \tag{3.29}$$

可见，光强最大值恒为I_0，与R无关，而最小值则随R增大而减小. 条纹的可见度V为

$$V = \frac{1}{1+2/F} \approx \frac{2R}{1+R^2} \tag{3.30}$$

因此随R(即F)的增大，条纹可见度提高. 所以控制R的数值可以改变光强的分布.

反射光强和透射光强互补，即$I_r + I_t = I_0$，因此在R很大时，透射光的干涉条纹是在暗背景上的细亮纹，而反射光的干涉条纹则是在亮背景上的暗纹. 可见多光束干涉的结果，在R很大时，大部分光线被反射，只有满足极大值条件的那部分光线全部透过，且其透射光强与R无关.

透射光极大值两边强度下降到其峰值一半时两点间的距离

(单位弧度)，称为条纹的半宽度. 设 $n=1$，$\Delta'=0$，当 $\delta=2m\pi\pm\frac{\varepsilon}{2}$ 时，有 $I_r=\frac{1}{2}I_0\cdot\varepsilon$ 越小，条纹越窄. 由式(3.27)不难求出

$$\varepsilon=\frac{4}{\sqrt{F}}=\frac{2(1-R)}{\sqrt{R}}. \tag{3.31}$$

由此可见，R越大，条纹越窄.

为了表征条纹的锐度，通常引进精细度N，其定义是指相邻两条纹之间的间隔与一个条纹的半宽度 ε 之比. R，F 和 N 只有一个量是独立的，它们的关系是

$$N=\frac{2\pi}{\varepsilon}=\frac{\pi}{2}\sqrt{F}=\frac{\pi\sqrt{R}}{1-R}. \tag{3.32}$$

2) F-R 干涉仪

这种干涉仪应用了多光束干涉，它用来高精度地测量波长和研究谱线的细微结构. F-P 干涉仪由两个相互平行的反射面构成，其间隙可以调整. 若两平面板间隙固定不变，则称为 F-P 标准具. 表征干涉仪的三个物理量是：

i) *透射波长和透射频率* 在正入射时 ($\theta=0$)，F-P 的透射极大条件(设 $\Delta'=0$)是

$$\lambda=\frac{2nd}{m} \text{ 或 } \nu=m\frac{c}{2nd} \quad m\text{为正整数}. \tag{3.33}$$

若入射光是包含许多波长的连续光谱，那么只有满足上述条件的那些波长的光才能透过干涉仪，而其他波长的光将被反射，可见 F-P 干涉仪起着滤光的作用. 当然允许透过的波长不是单一的，而是有无穷多个波长的分离谱.

ii) *自由光谱范围或标准具常数* 其定义为相邻两干涉级间的频率间隔或波长间隔，即

$$\Delta\lambda\overset{\omega}{=}\frac{\lambda^2}{2nd},\quad \Delta\nu=\nu_{m+1}-\nu=\frac{c}{2nd},\quad \Delta\omega=\frac{\pi c}{nd}. \tag{3.34}$$

可见，$\Delta\nu$ 与级次 m 无关.

iii) *分辨本领* 两束波长靠近的光线经 F-P 标准具之后，

各自形成一套等倾干涉圆环，它们彼此错开，此时总的光强为两个透射光强的线性迭加. 如果 F-P 的精细度较低，两套干涉花样的亮条纹几乎重迭，变成一套亮条纹较宽的干涉图样，因而无法将这两个不同波长的干涉条纹分辨出来. 相反地，若 F-P 的精细度(亦即反射率)很高，干涉条纹亮圆环非常细锐，于是两套干涉条纹可能错开而被分辨出来. 对于某个 F-P 标准具，总存在一个能分辨的最小波长差 $\delta\lambda$，显然 $\delta\lambda$ 越小，意味着这个 F-P 标准具对不同波长的分辨本领越大. 通常我们定义 $\lambda/\delta\lambda$ 为仪器的光谱分辨本领(缩写为 RP).

$$\mathrm{RP}=\frac{\omega}{\delta\omega}=\frac{\nu}{\delta\nu}=\frac{\lambda}{|\delta\lambda|}. \tag{3.35}$$

但究竟两个亮条纹要错开多大才能被分辨呢? 这里有着若干不同的判据. 在多光束干涉时，惯用的是泰勒判据①，即假定两波长光线的强度相同，如若两条强度曲线在半强度点之处交叉，使得它们之间鞍点处的总强度等于任一条曲线的最大强度，则认为两条相等的谱线可以分辨出来. 此时可以计算出，可分辨的谱线宽度和分辨本领分别为:

$$\delta\omega=\frac{c}{d}\left(\frac{1-R}{\sqrt{R}}\right), \tag{3.36}$$

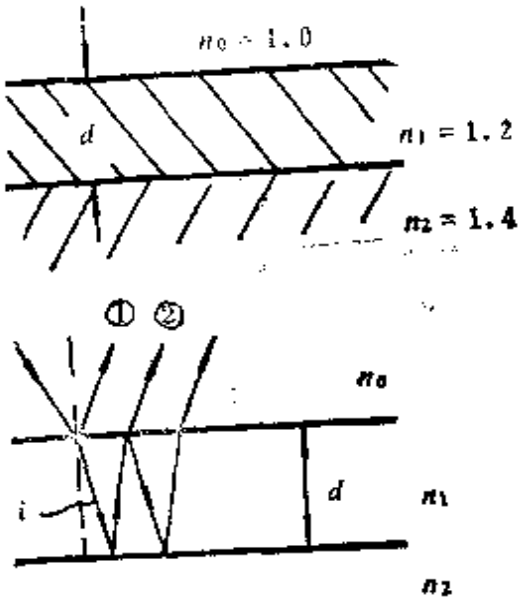
$$\mathrm{RP}=m\pi\left(\frac{\sqrt{R}}{1-R}\right). \tag{3.37}$$

可见 RP 由干涉级次 m 和反射比所确定. 在 R 一定时，可以借助于增大干涉级次 m 来提高 RP. 根据式 (3.28)，在 $\theta=0$，$\Delta'=0$ 时，$m=2nd/\lambda$. 干涉级次 m 的增加意味着必须加大间隔 d，根据式(3.34)，这意味着自由光谱范围就要缩小. 因此实际应用中主要应靠提高 R 来改善 RP.

例 8 为了减少对 5000 Å 光的反射，一透镜(折射率为 1.4)上镀了折射率为 1.2 的薄膜，a)使反射光强度减到最小时镀层的

① 在讨论光学仪器的分辨本领时，常用瑞利判据，见本篇4.4.

最小厚度是多少？ b) 在上面的例子中反射光的强度很小但不是零，试解释之，需要改变什么？改变多少，才能使反射光强度降为零？（注：当光从折射率为 n_1 的介质射入折射率为 n_2 的介质，反射系数为 $[(n_2-n_1)/(n_1+n_2)]^2$）.



① r_{01} ② $t_{01}r_{12}t_{10}$

图 3.17 例 8 的图示

解 a) 设 d 为膜的厚度，光从介质 n_i 入射到介质 n_j 时，其反射比为 r_{ij}，透射比为 t_{ij}，$i,j=0,1,2$（如图 3.17），则有

$$r_{ij}=\frac{n_i-n_j}{n_i+n_j},\quad r_{ij}=-r_{ji}.$$

由于 $n_2>n_1>n_0$，故无半波损失，任相邻两反射光的位相差为 $\delta_1=\frac{4\pi}{\lambda}n_1 d\cos i_1$，$i_1$ 为光在膜中的折射角（假定 $i\approx 0$，$\cos i\approx 1$）. 反射场是所有反射光的迭加，设入射光振幅为 1，则有

$$\begin{aligned}r&=r_{01}+t_{01}t_{10}r_{12}e^{-i\delta_1}+t_{01}t_{10}r_{12}^2r_{10}e^{-2i\delta_1}+\cdots\\&=r_{01}+\frac{t_{01}t_{10}r_{12}e^{-i\delta_1}}{1-r_{10}r_{12}e^{-i\delta_1}}\end{aligned}$$

利用 Stokes 定律，即 $r_{ij}=-r_{ji}$，$r_{ij}^2+t_{ij}t_{ji}=1$，有 $t_{01}t_{10}=1-r_{10}^2=1-r_{01}^2=1+r_{01}r_{10}$，反射率 R 为

$$\begin{aligned}R=|r|^2&=\frac{r_{01}^2+r_{12}^2+2r_{01}r_{12}\cos\delta_1}{1+r_{01}^2r_{12}^2+2r_{01}r_{12}\cos\delta_1}\\&=\frac{(n_0-n_2)^2\cos^2\frac{\delta_1}{2}+\left(\frac{n_0n_2}{n_1}-n_1\right)^2\sin^2\frac{\delta_1}{2}}{(n_0+n_2)^2\cos^2\frac{\delta_1}{2}+\left(\frac{n_0n_2}{n_1}+n_1\right)^2\sin^2\frac{\delta_1}{2}}.\end{aligned}$$

在 $d=\frac{\lambda}{4n_1}$ 时，相邻反射光相干相消，反射率 R 最小.

b) 最小反射率 R 为

$$R=\frac{\left(n_0-\frac{n_1^2}{n_2}\right)^2}{\left(n_0+\frac{n_1^2}{n_2}\right)^2}\sim 0.000198.$$

最小反射率不为零，原因是每次反射的光的强度比前次反射光弱，故无法完全相干相消. 若取 $n_1=\sqrt{n_0n_2}$，则 $R=0$.

例 9 马赫—伦德尔(Mach-Zehnder)干涉仪如图 3.18 所示，A和C是两个相同的分束器，B和D是两个全反射镜，取 AB = DC = d，AD = BC = $2d$，单色点光源 S 位于透镜 O_1 的焦点处，波长 $\lambda=0.5$ 微米，光源强度为 I_0，两个分束器的反射系数和透射系数都严格地等于 $\frac{1}{2}$.

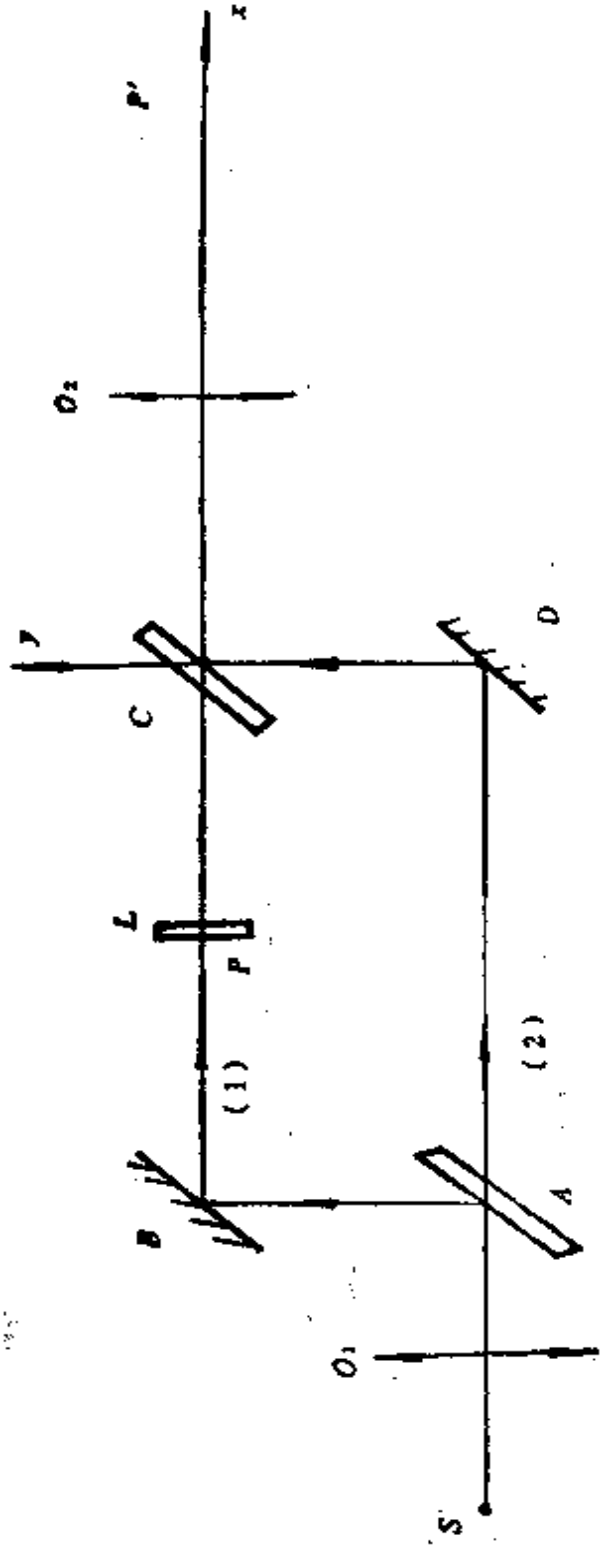


图 3.18 Mach-Zehnder 干涉仪

a) 若将一焦距为 d 的物镜 O_2 位于 Cx 上且与 C 相距为 d，O_2 将 BC 上的 P 表面成象于 P′ 表面上，问 P′ 平面上的光强等于多少?

b) 若在 P 处放置一薄膜 L (假定其厚度、吸收和色散均可以忽略，且像移均匀)，描述在干涉场 P′ 出现的新现象. 假定由 L 引进的相移 Φ，求 P′ 平面的对比度 $\Gamma=(I_{max}-I_{min})/I_{max}$.

c) 在 b) 问题中为了在 P′ 处得到暗视场，应将分束器C沿 y 方向平移多少？此时若在 P 处插入膜片试求对比度.

d) 在 a) 题中若将反射镜 D 绕垂直于图平面的轴转过小角度 α，试描述条纹的样式并计算条纹的间距. 此时若采用白光照明会出现什么现象？若在 P 处插入膜片 L，中心条纹将如何移动？

解 a) 来自同一点光源的光束 (1) 和 (2) 是相干的，它们在 Cx 方向上传播相位相同，相长干涉，且不定域，在 P′ 平面上是均匀照明，光强为 I_0.

b) 膜片引起两光束之间位相差为 Φ，因此，光束(1)和(2) 的复振幅分别为(设初始位相为零)：$\sqrt{\frac{I_0}{4}}e^{i\Phi}$ 和 $\sqrt{\frac{I_0}{4}}$. 膜片像的光强 I_2 是

$$I_2 = \frac{1}{2}I_0(1+\cos\Phi) \leqslant \Phi$$

因此在 P′ 平面上可以看到，在亮视场上出现暗的像，其对比度比

$$\Gamma = \frac{1}{2}(1-\cos\Phi) = \sin^2\frac{\Phi}{2}$$

c) 为获得暗视场，则要求光束1(在未插入膜片时) 和光束 2 的位相相差为 π. 当沿 y 方向移动分束器 C 时，光束 1 的光程不变而光束 2 的光程增大 Δy，当 $\Delta y = \frac{1}{2}\lambda = 0.25$ 微米时，在 P′ 可得暗视场. 此时若在 P 处的膜片 L 引起相移 Φ，则有 $I_{min}=0$，$I_{max} = \frac{1}{2}I_0[1+\cos(\Phi-\pi)] = I_0\sin^2\frac{\Phi}{2}$，对比 Γ 为 $\Gamma=1$. 可见，对于任何 Φ 值，物体都以最大对比在暗背景上呈现亮像.

d) 当 D 转过 α 角，光束 2 在 Cx 方向传播的波面 Σ_2 转过 2α 角，而光束 1 的波面不变(如图 3.19(a) 所示)，在 P′ 平面上可以看到垂直于图平面的直线条纹，零级条纹在 Cx 轴上，中央为亮线，条纹的间隔 Δ 为

$$\Delta = \frac{\lambda}{2a} = 0.42\text{毫米}$$

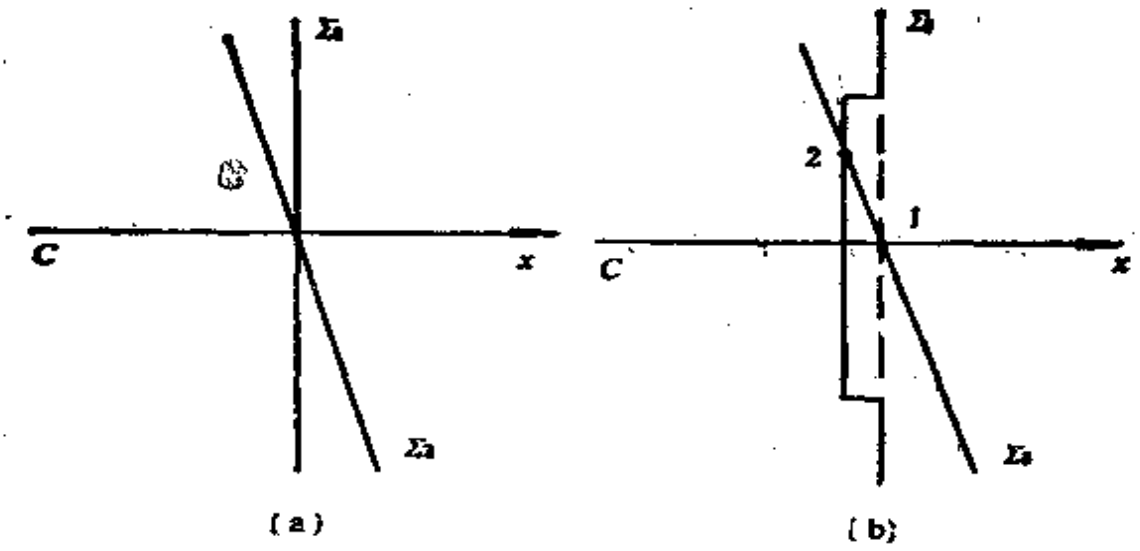


图 3.19　例9 d) 的示意图

在白光照明下，中央条纹是白色，在它周围条纹似彩虹，靠近中心是蓝色，向外是红色.

若加入膜片，波面 Σ_2 不受影响，而波面 Σ_1 有变化（图 3.19(b)），在膜片的像上，白色条纹从 1 移到 2．顺便指出，用目视测微计来测量这个位移，可以得到膜片引起的位相量 Φ.

3.6　光场的相干性

光的相干性概念在现代光学中越来越重要．相干性的严格理论应以光的量子性为基础．在波动光学中，相干光被定义为能够产生干涉图样的光场，亦即将相干性概念与能否发生干涉等同起来．本节要讨论的就是这种意义上的相干性.但要记住，相干性的这种经典理论只是严格的相干光量子理论的一级近似，量子光学指出，能产生干涉的光场不一定就是严格的相干光.

1) 时间相干性

我们首先考察一下空间某固定点上光场的时间特性．光是由原子发射的，原子的发光特点是每次只发射一个有限长的波列，

不同波列彼此是不相干的. 假定每列波的持续时间是 τ_0，那么该波列的空间长度 $L_0=v\tau_0$，$v=c/n$. 在迈克尔逊干涉仪中，波列被分为两束，分别经两个反射镜反射到观察屏上迭加. 若这两束光到达屏的时间差 Δt 为 0，则在屏上相迭加的两束光总是来自同一波列，即相干迭加，若 $0<\Delta t<\tau_0$，则屏上相遇的两束光在某段时间内可能是来自同一波列，因而是相干迭加，但另一段时间内可能是来自不同的波列，即非相干迭加，因此屏上观察到的观察条纹可见度下降，即部分相干光；若 $\Delta t\geqslant\tau_0$，则两光束总是来自于不同的波列，屏上不会形成干涉条纹.

通常定义 τ_0 为光场的相干时间，波列长度 L_0 为相干长度. 这两个物理量用以表征光场的时间特性. 在光的传播方向上取两点，当它们的距离等于(或小于) 相干长度 L_0 时，则每一时刻光场在这两点的振动都有固定的相位关系，亦即具有相干性、或者，在某固定点观察通过该点的光场，在 t 和 $t+\tau_0$ 之间的任两个时刻，光场振动具有固定的位相关系.

一个有限长的等幅正弦波列并不是单色光，而是由连续分布在频谱宽度 $\Delta\nu$ 内的无穷多单色光按一定权重构成的. 光场的相干长度 L_0 和相干时间 τ_0 与其频谱宽度有如下关系，即

$$\Delta\nu\cdot\tau_0=1,\quad L_0=\frac{\lambda_0^2}{\Delta\lambda}. \tag{3.38}$$

可见，频谱宽度越窄，时间相干性越好. 对于理想单色光而言，相干时间应为无穷. 但实际的光源，其光场都不可能是真正单色光，因而其相干长度总是有限值. 例如：(1) 普通放电管之类的光谱源，线宽约为 1 埃，λ_0 约 5000 埃，其相干长度约为 5000 个波长或 2 毫米量级；(2) 白光源就人眼而言，其光谱宽度约为1500 埃，对应的相干长度约为 3～4 个波长；(3) 气体激光的线宽可窄到 10^3 赫，其相干长度约为 10^{11} 个波长或 50 千米量级.

2) 光源的非单色性对干涉条纹的影响

以迈克尔逊干涉仪为例，若光源并非理想的单色光，那么干涉条纹的可见度(反衬度)将会受到影响.

i) 双线结构使条纹可见度随两路光的程差 ΔL 作周期性变化. 光源发出两单色光 λ_1 和 λ_2，每条谱线产生的干涉强度分布为(设 $I_{10}=I_{20}$)

$$I_i(\Delta L)=I_{i0}[1+\cos(k_i\Delta L)],\quad k_i=\frac{2\pi}{\lambda_i},\quad i=1,\ 2.$$

总强度是它们的非相干迭加,

$$I(\Delta L)=I_1(\Delta L)+I_2(\Delta L)=2I_0\left[1+\cos\left(\frac{\Delta k}{2}\Delta L\right)\cos(k\Delta L)\right]. \tag{3.39}$$

式中 $k=(k_1+k_2)/2$，$\Delta k=k_1-k_2\ll k$，条纹的可见度为

$$V(\Delta L)=\left|\cos\left(\frac{\Delta k}{2}\Delta L\right)\right|. \tag{3.40}$$

由此可知，可见度随某个镜面移动而周期性变化.

ii) 单色线宽使条纹可见度随 ΔL 单调下降. 光源发射连续谱线，其谱密度 $i(\lambda)=\dfrac{\mathrm{d}I_\lambda}{\mathrm{d}\lambda}$. 其中任一个单色波 λ 的干涉强度为 $i(k)[1+\cos(k\Delta L)]$. 不同波长的光强进行非相干迭加，故应当对所有波长的单色波的干涉强度求积分

$$I(\Delta L)=\frac{1}{\pi}\int_0^\infty i(k)[1+\cos(k\Delta L)]\,\mathrm{d}k$$

$$=I_0+\frac{1}{\pi}\int_0^\infty i(k)\cos(k\Delta L)\,\mathrm{d}k$$

$$I_0=\frac{1}{\pi}\int_0^\infty i(k)\,\mathrm{d}k$$

可见总的强度是在一常数项上迭加一随 ΔL 改变的起伏，这个起伏项依赖于函数 $i(k)$ 的形式. 假定光谱线型 $i(k)$ 在 $k=k_0\pm\dfrac{\Delta k}{2}$ 范围内等于常数 $\pi I_0/\Delta k$，其余地方为 0. 那么可得到如下结果.

$$I(\Delta L)=I_0\left[1+\frac{\sin(\Delta k\Delta L/2)}{\Delta k\Delta L/2}\cos(k_0\Delta L)\right] \tag{3.41}$$

$$V(\Delta L)=\left|\frac{\sin(\Delta k\Delta L/2)}{\Delta k\Delta L/2}\right| \tag{3.42}$$

条纹可见度 $V(\Delta L)$ 随 ΔL 单调下降至 $\Delta L=\frac{2\pi}{\Delta k}=\frac{\lambda^2}{|\Delta\lambda|}$ 处为零，超过此限度，干涉条纹将消失.

3) 空间相干性

假定 S 是一个准单色点光源，考察空间中三个不同点 P_1，P_2，P_3（图 3.20），P_1 和 P_3 之间的场的相干性称为纵向空间相干性，显然它取决于场的相干时间或相干长度. P_1 和 P_2 之间的相干性称为横向空间相干性. 如果 S 是真正点光源，则在 P_1 和

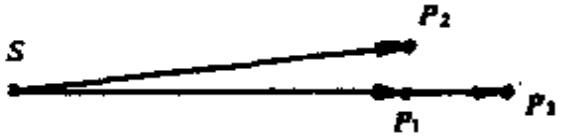


图 3.20 横向相干性和纵向相干性

P_2 处的两个场 E_1 和 E_2 是完全相干的. 但若光源是空间扩展光源，则 E_1 和 E_2 之间将出现部分相干.

通常用杨氏实验来研究光场的横向空间相干性. 设光源只包含两个强度相等的发光点 S 和 S'（图 3.21），它们各自在屏上形

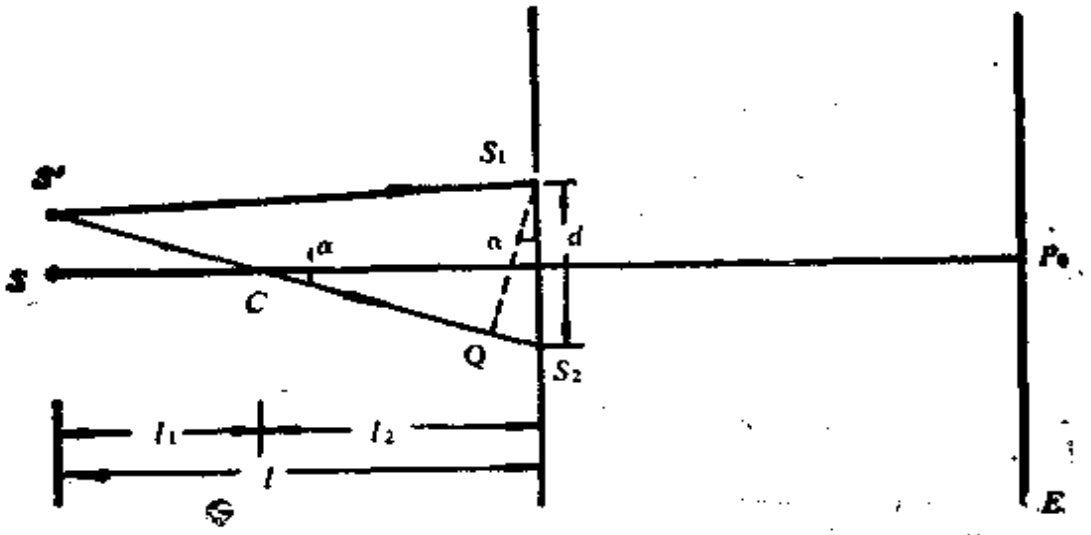


图 3.21 光源的临界宽度

成干涉条纹，求出在什么条件下，这两套干涉条纹暗亮交错，总的干涉条纹消失？以 P_0 点为例. S 点源在 P_0 产生亮条纹，而

S' 在 P_0 点产生的干涉强度取决于光程差 $\Delta = S'S_2 - S'S_1$，若 $\Delta = \frac{\lambda}{2}$，那么 S' 在 P_0 产生暗条纹，此时 S 和 S' 在屏上的各自干涉花样正好亮暗重迭，于是干涉条纹消失．设 $S'S = \frac{b}{2}$，可以求出

$$\Delta \approx S_2Q \approx ad,\ a \approx \frac{d/2}{l_2} = \frac{b/2}{l_1}$$

假定 $b \ll d$，那么两点光源不产生干涉条纹的条件为

$$\frac{bd}{2l} = \frac{\lambda}{2},\ b = \frac{\lambda l}{d} = \frac{\lambda}{\beta},\ d = \frac{\lambda l}{b} = \frac{\lambda}{\theta},\ \beta = \frac{d}{l},\ \theta = \frac{b}{l}. \quad (3.43)$$

若光源是宽度为 $S'S' = b$ 的扩展光源(图 3.22)，屏上的光强由所有点光源干涉强度的迭加．由于 S' 和 S 的干涉条纹相互抵消，且所有相距 $b/2$ 的任何成对点光源也是如此，因此屏上干

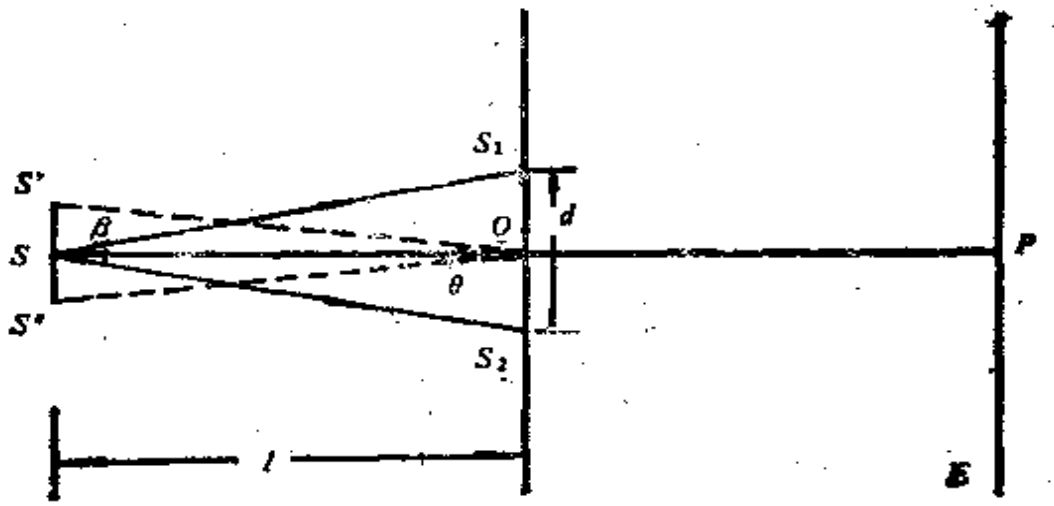


图 3.22　扩展光源

涉条纹将消失．满足条件(3.43)的光源宽度 b 称为临界宽度，β 称为干涉孔径角．当光源尺寸大于 b 时，在此光源照射下，S_1 和 S_2 两点处的光场不相干．满足(3.43)的 d 称为光场在离光源 l 处的横向相干宽度 d_t，它表明当光源的尺寸一定时，光场中的两空间点 S_1 和 S_2 相距大于 d_t，则通过这两点的光没有空间相干性，若 S_1S_2 小于 d_t，则具有空间相干性．

如果面光源在相互垂直的两个方向上都有宽度 b，则在它照

明的空间中将有量级为 d_t^2 的相干面积，在这面积之内的任意两点之间都具有空间相干性.

若光源是圆形，则上述横向相干宽度 d_t 为

$$d_t = \frac{1.22\lambda}{\theta}. \tag{3.44}$$

当光源大小在临界宽度内，扩展光源在干涉场产生的强度是它所包含的各点在干涉场产生的强度之和. 设位于点光源 S 附近宽度为 dx，光强度应为

$$dI_x = 2I_0 dx\left(1+\cos\frac{2\pi}{\lambda}\Delta\right),$$

式中 $I_0 dx$ 为宽度 dx 的元光源的强度. 在距 S 点为 x 的元光源 dx 发出的两束光在 P 点的光程差为 $\Delta' = \Delta + \frac{xd}{l} = \Delta + x\beta$，在干涉场的光强度为，

$$dI = 2I_0 dx\left[1+\cos\frac{2\pi}{\lambda}(\Delta+x\beta)\right].$$

因此，扩展光源在 P 点产生的光强度

$$I = \int_{-b/2}^{b/2} 2I_0\left[1+\cos\frac{2\pi}{\lambda}(\Delta+x\beta)\right]dx$$

$$= 2I_0 b + 2I_0\frac{\lambda}{\pi\beta}\sin\frac{\pi b\beta}{\lambda}\cos\frac{2\pi}{\lambda}\Delta$$

可见干涉场的强度由一正比于 b 的背景光强加上随 Δ 周期性变化的干涉场.

干涉条纹的可见度为：

$$V = \frac{\lambda}{\pi b\beta}\left|\sin\frac{\pi b\beta}{\lambda}\right|. \tag{3.45}$$

上式表明随 b 增大，可见度 V 将有一系列极大和极小值. 在 V 的第一个零点处，$b\beta = \lambda$，这是干涉条纹消失的临界条件.

4) **迈克尔逊测星干涉仪**

如图 3.23 所示远处的恒星作为宽度为 b 的扩展光源. 假定光源离观察点很远，光源宽度在双缝处所张的角，称为光源的角宽度，即 $\theta = b/l$，屏上的光强分布由扩展光源经双缝 S_1 和 S_2 产生干涉图样. 因 S_1' 和 S_2' 分别为 S_1 和 S_2 经 M_1 和 M_2 所成的虚像，S_1 和 S_2 处的空间相干性与 S_1' 和 S_2' 处相同，后者又可以看作是恒星光场中相距为 h 的两点，调节 M_1 和 M_2 以改变 h. 当 h，b，l 和 λ 满足(3.43) 式，干涉条纹消失，因此，光源的角宽度 $\theta = \dfrac{b}{l} \approx \dfrac{\lambda}{h}$，其中 λ 为星光的平均波长.

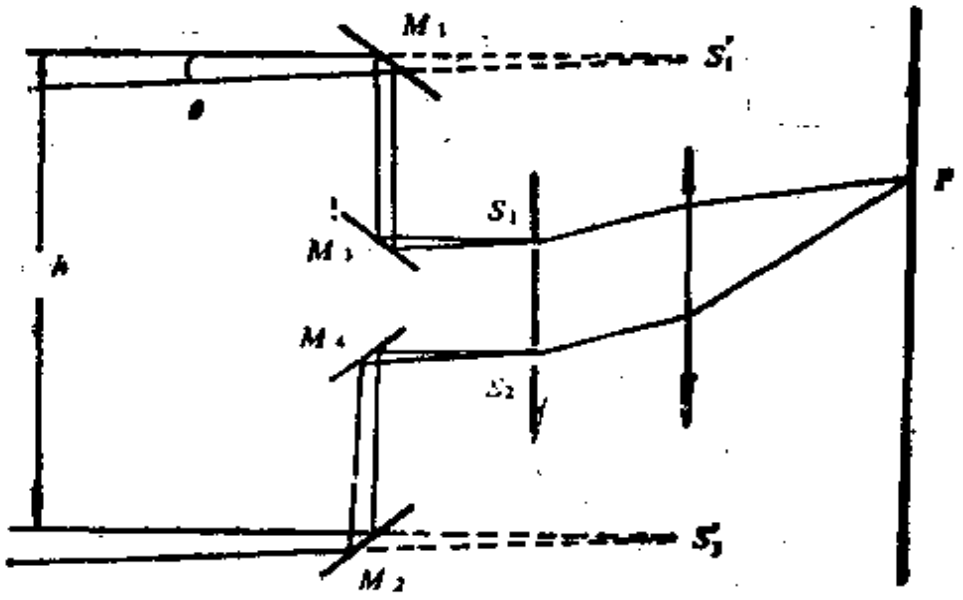


图 3.23 迈克尔逊测星干涉仪

例 10 假定迈克尔逊干涉仪的光源有两条谱线 λ_1 和 λ_2，且 $\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_2 \ll \lambda_1$ 或 λ_2，设两臂的强度相等. a) 若两条谱线的强度相同，试求干涉条纹可见度 V 和 $|\Delta\lambda|$ 的表达式；b) 若两条谱线的强度不相同，如何由可见度曲线求出两条谱线的振幅比.

解 a) 设 ΔL 为两臂的光程差，I_0 为谱线光强，则每条谱线产生的干涉强度分布为

$$I_1(\Delta L) = I_0(1 + \cos k_1 \Delta L)\ ,\ k_1 = \frac{2\pi}{\lambda_1}$$

$$I_2(\Delta L) = I_0(1+\cos k_2 \Delta L),\ k_2 = \frac{2\pi}{\lambda_2}.$$

总光强为：

$$I(\Delta L) = I_1(\Delta L) + I_2(\Delta L) = 2I_0\left[1+\cos\left(\frac{\Delta k}{2}\Delta L\right)\cos(k\Delta L)\right]$$

式中 $\Delta k = k_1 - k_2 \ll k$，$k = \frac{1}{2}(k_1+k_2)$．条纹的可见度为

$$V(\Delta L) = \left|\cos\left(\frac{\Delta k}{2}\Delta L\right)\right|.$$

可见度随 ΔL 增大而发生周期性变化．设 $V(\Delta L)$ 的两个相邻最大值所对应的 ΔL 值之差为 Δl，则有

$$\frac{\Delta k}{2}\Delta l = \pi,\ |\Delta\lambda| \sim \frac{\lambda^2}{\Delta l}.$$

b) 设 λ_1 谱线强度为 I_0，λ_2 谱线强度为 nI_0，$n>1$．利用 $\omega = 2\pi\frac{c}{\lambda}$，可得到两条谱线产生的干涉强度分别为

$$I_1(\Delta L) = I_0\left[1+\cos\left(\frac{\Delta L}{2c}\Delta\omega\right)\cos\left(\frac{\Delta L}{c}\omega_0\right) + \sin\left(\frac{\Delta L}{2c}\Delta\omega\right)\sin\left(\frac{\Delta L}{c}\omega_0\right)\right],$$

$$I_2(\Delta L) = nI_0\left[1+\cos\left(\frac{\Delta L}{2c}\Delta\omega\right)\cos\left(\frac{\Delta L}{c}\omega_0\right) - \sin\left(\frac{\Delta L}{2c}\Delta\omega\right)\sin\left(\frac{\Delta L}{c}\omega_0\right)\right].$$

式中 $\omega_0 = \frac{1}{2}(\omega_1+\omega_2)$，$\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2$．干涉场总强度为

$$I(\Delta L) = pI_0\left[1+\frac{\sqrt{c^2+S^2}}{p}\cos\left(\frac{\Delta L}{c}\omega_0+\varphi\right)\right]$$

其中

$$p = n+1,\quad c = (n+1)\cos\left(\frac{\Delta L}{2c}\Delta\omega\right);$$

$$S = (n-1)\sin\left(\frac{\Delta L}{2c}\Delta\omega\right),\quad \cos\phi = \frac{c}{\sqrt{c^2+S^2}}.$$

可见度为

$$V = \frac{\sqrt{c^2+S^2}}{p} = \frac{\sqrt{(n^2+1)+2n\cos[(\Delta L/c)\Delta\omega]}}{n+1}$$

由此可知最小可见度为：

$$V_{min} = \frac{n-1}{n+1},\quad n = \frac{1+V_{min}}{1-V_{min}}.$$

因此，测量出 V_{min} 便可求出两谱线的振幅比 $\sqrt{n} = \sqrt{\frac{I_2}{I_1}}$.

4 衍　　射

干涉和衍射的本质都是波的相干迭加的结果，干涉是有限几束光的迭加，而衍射则是无穷多次波的相干迭加. 在讨论干涉时，隐含着每束光是几何光线这样一种假定，而事实上每一光束都存在着衍射，因此干涉和衍射两者的作用是同时存在的. 第3章研究的纯干涉问题，是忽略了衍射的效应. 若计及衍射的作用，则前述干涉条纹的分布将会受到某种影响. 从数学上看，处理干涉时，相干迭加对各光场复振幅的求和，而衍射则是积分运算.

4.1 惠更斯—菲涅尔原理

惠更斯—菲涅尔原理是研究衍射的理论基础. 这不原理可用图4.1表述：波前Σ上每个面元$d\Sigma$都可以看成是新的振动中心，它们发出次波在空间某一点P的振动是所有这些次波在该点的相干迭加.

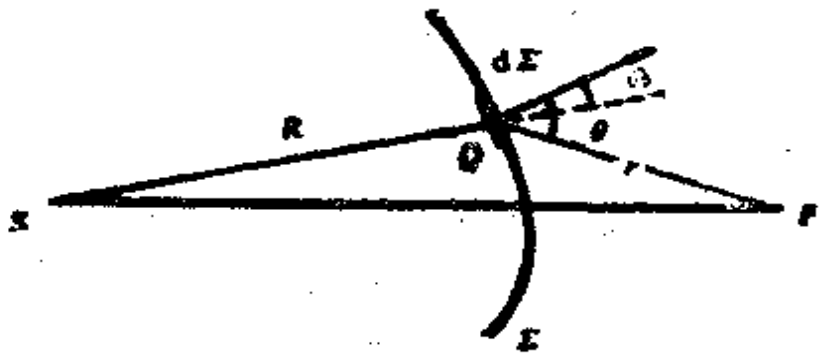


图 4.1　关于菲涅尔衍射公式中各量的说明

设$d\tilde{U}(P)$是由$d\Sigma$发出的次波在P点产生的复振幅，则P点的总复振幅$\tilde{U}(P)$为

$$\tilde{U}(P)=\iint_{\Sigma} d\tilde{U}(P) \tag{4.1}$$

积分遍及整个波前面.

1) 菲涅尔—基尔霍夫衍射公式

为使(4.1)式更具体化，菲涅尔假说：

i) $d\tilde{U}(P)$ 正比于面积元 $d\Sigma$ 的大小；

ii) 设 $\tilde{U}_0(Q)$ 为面元上 Q 点的复振幅，则有 $d\tilde{U}(P)\propto\tilde{U}_0(Q)$；

iii) 设 r 为面元与 P 点的距离，则有 $d\tilde{U}(P)\propto e^{ikr}/r$；

iv) $d\tilde{U}(P)$ 与 Q 点的倾斜因子 $F(\theta_0,\theta)$ 有关. 设波前面分为光孔部分 Σ_0 和光屏部分 Σ_1，且 Σ_0 上的复振幅 $\tilde{U}_0(Q)$ 取自由传播时光场的值，而 Σ_1 上的复振幅 $\tilde{U}_1(Q)$ 为0，则(4.1)将表为菲涅尔—基尔霍夫衍射公式，

$$\tilde{U}(P)=-\frac{i}{2\lambda}\iint_{(\Sigma_0)}(\cos\theta_0+\cos\theta)\tilde{U}_0(Q)\frac{e^{ikr}}{r}d\Sigma \tag{4.2}$$

式中积分遍及透光部分 Σ_0，θ_0 和 θ 分别为源点 S 和场点 P 相对于次波面 $d\Sigma$ 的方位角.

原则上可由式(4.2)计算任意场点 P 的复振幅，但实际上这个积分相当复杂，因此在讨论具体衍射问题时，常常采用简便的近似方法来替代这个积分.

2) 衍射的分类

衍射通常分为两大类. 一是菲涅尔衍射或近场衍射，即光源和观察屏(或两者之一)离衍射物为有限远. 这时入射光和衍射光(或两者之一)都不是平行光，波前的曲率不可忽略. 二是夫琅和费衍射或远场衍射，即光源和观察屏距衍射物均为无限远，因此入射光和衍射光都是平行光，波前的曲率可以忽略. 实际装置是利用两个会聚在透镜的焦平面上，形成衍射条纹，故又称之为平行光的衍射.

3) 近轴、近场和远场的衍射公式

在衍射物和接收范围均满足近轴条件时，式(4.2)可简化为

$$\breve{U}(P) = -\frac{i}{\lambda r_0}\iint \breve{U}_0(Q)\,e^{ikr}\,d\Sigma, \tag{4.3}$$

式中 r_0 为场点 P 到衍射物中心的距离. 在光学课程中遇到的衍射问题，多数满足近轴条件，故上式是常用的衍射公式.

在如图 4.2 所示的开孔平面衍射装置中，近场的衍射积分公式为

$$\breve{U}(x,y) = \frac{e^{ikr_0}}{i\lambda r_0}\iint_{\Sigma} \breve{U}_0(x_1,y_1)\,e^{\frac{ik}{2r_0}[(x-x_1)^2+(y-y_1)^2]}\,dx_1dy_1, \tag{4.4}$$

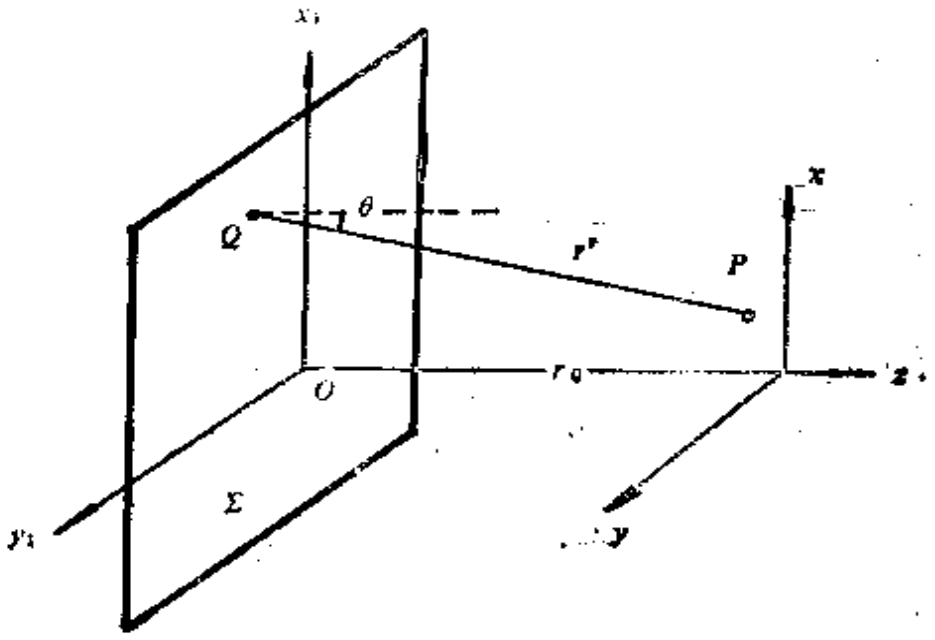


图 4.2 开孔平面的衍射

式中波面面积元 $d\Sigma = dx_1dy_1$.

远场的衍射积分公式为

$$\breve{U}(x,y) = \frac{e^{ikr_0}}{i\lambda r_0}\,e^{\frac{ik}{2r_0}(x^2+y^2)}\iint \breve{U}_0(x_1,y_1)\,e^{-\frac{ik}{r_0}(xx_1+yy_1)}\,dx_1dy_1. \tag{4.5}$$

4) 巴俾涅 (A.Babinet) 原理

如果有一对衍射屏 a，b其中一个屏的透光部分正是另一个屏的遮光部分，反之亦然，则称此两屏为互补屏. 设此两屏在场点

P的复振幅分别为 $\tilde{U}_a(P)$ 和 $\tilde{U}_b(P)$，那么由菲涅尔一基尔霍夫衍射公式可推导出，

$$\tilde{U}_a(P)+\tilde{U}_b(P)=\tilde{U}_0(P) \tag{4.6}$$

式中 $\tilde{U}_0(P)$ 是自由波场点 P 的复振幅．(4.6)式称为巴俾涅互补原理，它表明，互补屏造成的衍射场中的复振幅之和等于自由波场的复振幅．应用这个原理可以较方便的由一种衍射屏的衍射场求出与其互补屏的衍射场．

4.2 菲涅尔衍射

1) 菲涅尔圆孔衍射

这是常见且较为简单的菲涅尔衍射问题，处理这类问题不必去求积分式(4.4)的值，而可采用半波带法或矢量图解法．

i) *半波带法* 将波前分割为所谓菲涅尔半波带，然后求各个波带对场点的贡献之和，这样便可以用简单的代数运算来代替积分公式，很方便地给出衍射图形的某些定性的特征．

菲涅尔衍射的特点是波前面不能用平面代替，必须考虑波面曲率的影响．如图 4.3 所示，在波前 Σ 上作一系列同心圆环带，使

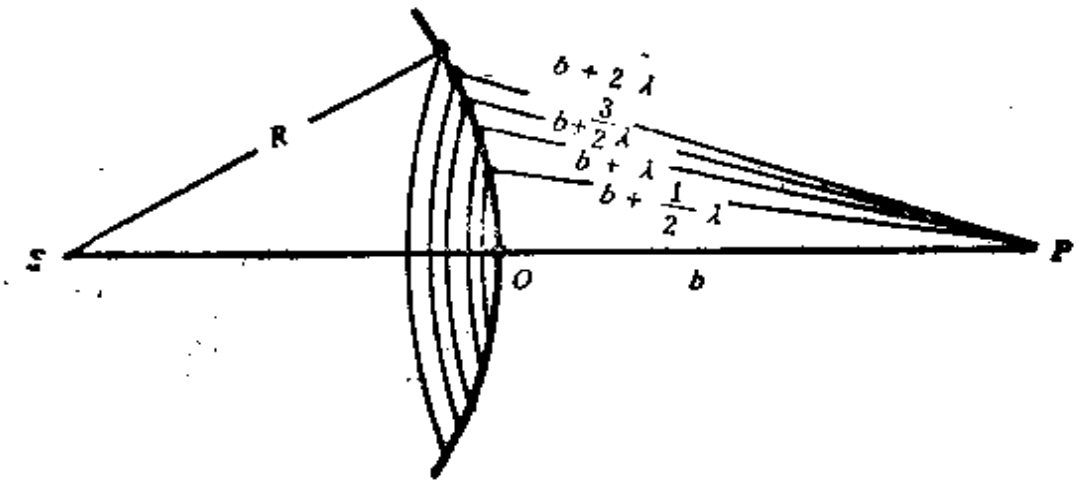


图 4.3 半波带法

得相邻的环带的边缘到 P_0 点的光程相差 $\lambda/2$，这些圆环带称为菲涅尔半波带．应当强调，半波带是对某个确定的场点 P_0 作出的。

若场点变化，对于同一波前面所作的半波带亦将随之不同.

设波面对 P_0 点而言，分割为 N 个半波带. 由于相邻半波带到达 P_0 的光程相差 $\lambda/2$，因此它们在 P_0 产生的复振幅的位相角相差 π，P_0 点的合振幅 $A(P_0)=A_1(P_0)-A_2(P_0)+A_3(P_0)-\cdots+(-1)^{N+1}A_N(P_0)$. 各带在 P_0 点振动的振幅之相对值主要由三个因素来决定：

a) 每带的面积 $\Delta\Sigma_k$，$A_k(P_0)\propto\Delta\Sigma_k$；

b) 每带到 P_0 点的距离 r_k，$A_k(P_0)\propto 1/r_k$；

c) 每带的倾斜因子 $F_k(\theta_0,\theta)$.

可以证明，第 k 带面积随序数 k 的增加而增加，而到 P_0 点的距离也随序数 k 的增加而增加. 因此，$\Delta\Sigma_k/r_k$ 与序数 k 无关，亦即除了倾斜因子 $F_k(\theta_0,\theta)$ 之外，每个带在 P_0 产生的振幅相同. 而 $F_k(\theta_0,\theta)$ 只是 k 的缓变函数，随序数 k 增大，F_k 将减少，因此有 $A_1(P_0)>A_2(P_0)>A_3(P_0)\cdots>A_N(P_0)$. 若

$$A_k(P_0)=\frac{1}{2}[A_{k-1}(P_0)+A_{k+1}(P_0)],$$

所以 N 个半波带在 P_0 点产生的合振动为

$$A(P_0)=\frac{1}{2}A_1\pm\frac{1}{2}A_N, \tag{4.7}$$

N 为奇数取正号，N 为偶数取负号. 圆孔对 P_0 点露出的波带数 N 决定了 P_0 点衍射光的强弱.

还有一个重要公式要记住. 即圆孔半径 ρ_N 和露出的波带数 N 之间的关系式，当 $b\gg N\lambda$ 时，有

$$\rho_N^2=Nb\frac{R\lambda}{R+b} \tag{4.8}$$

由此可见，当 R 和孔径 ρ_N 一定时，b 越小，N 越大，A_N 越小，衍射效应越不明显. 当场点 P_0 在轴上移动时，N 将时而奇数，时而偶数，因此 P_0 点的衍射光强亦随之时亮时暗. 当 R 和 b 一定时，孔越大，露出的波带数越多，$N\propto\rho_N^2$，衍射效应越不明显，在孔趋于无限大时，$A_N\to 0$，故有

$$A(P_0) = \frac{1}{2}A_1(P_0) \tag{4.9}$$

可见，孔很大时，P_0 点光强不变，在波前完全不被遮住时，P_0 点的振幅只有第一个波带在 P_0 点振幅 A_1 的一半.

利用上面的分波带法同样可以定性地讨论轴外点光强的分布. 应注意的是，波前 Σ 的顶点 O' 不再是圆孔的中心，它是源点 S 和轴外场点 P 连线与波前 Σ 的交点；相对于 P 点所作的半波带是以 O' 为圆心的同心圆环带，这时在 P 点看来，并不是所有的半波带都是完整的，有的波带只有部分露出圆孔，而其余部分被屏挡掉(图 4.4). 因此这些波带在 P 点引起的振动的振幅大小，不仅取决于波带的数目，而且也取决于每个波带有多大一部分露出. 可以预计，当 P 点逐渐离开 P_0 点时，衍射光会时强时弱，因此不难想象在垂直于光轴的屏上，衍射图形是以 P_0 为中心的圆环.

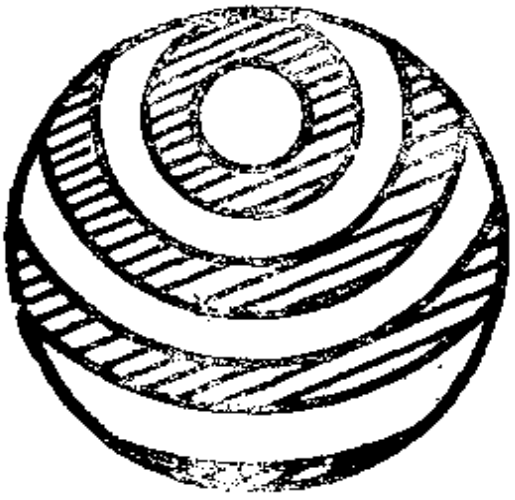


图 4.4 轴外点波带的分布

ii) 矢量图法 在讨论光轴上场点 P_0 的衍射强度时，若圆孔内包含的不是整个半波带，通常采用矢量图法. 此法是将每个半波带进一步分割为 m 个更细的子波带，使得相邻的子波带在 P_0 产生的复振幅位相差为 π/m. 振动合成采用振幅矢量相加法，每个子波带的贡献用一小矢量表示，相邻小矢量的方向转过 π/m 角度. 第一个半波带的所有子波带贡献的合成矢量为图 4.5(a)的矢量 $A_1 = OM$，当 $m \to \infty$ 时，这些小矢量合成将变为如图 4.5(b)的半圆. 其余的波带的子波带对 P_0 的贡献也作类似的合成. 考虑到倾斜因子 $F(\theta_0,\theta)$ 的影响，半圆的半径将逐渐收缩，最终趋于零，形成一螺旋线(图中未画). 设想圆孔的半径由零开始逐渐增大，在 P_0 点合成的振幅矢量的终端，将从 O 点出发，沿螺旋

线移动. 当圆孔包含有半个波带，终端在B点；当圆孔包含有一个波带，矢量终端在M点. 换句话说，对应某个圆孔半径，总可

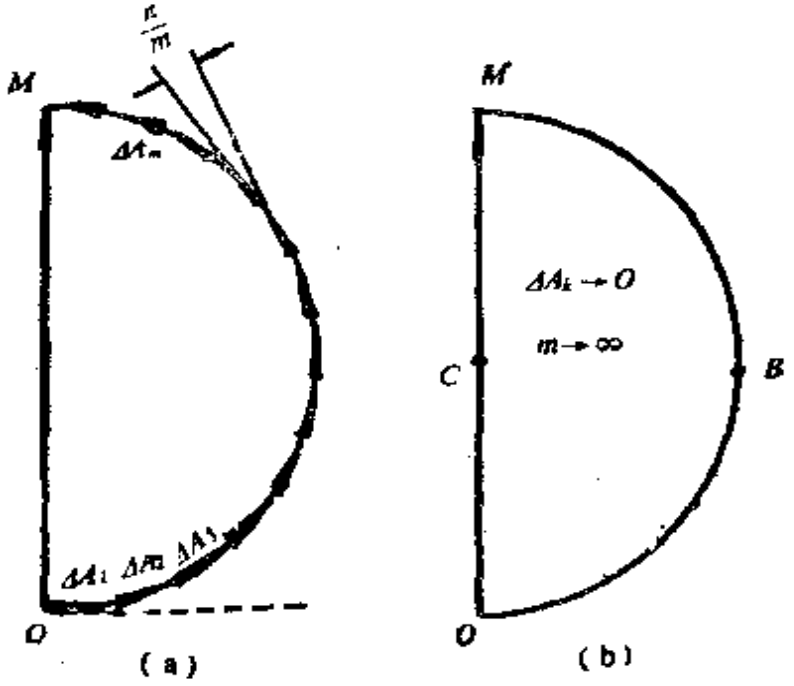


图 4.5 振动矢量图

以在螺旋线上找到一与之对应的点，它到O点的距离代表了此圆孔的波面在 P_0 点产生合成振幅的大小. 显而易见，当圆孔半径为无穷大，即自由传播情况，振幅矢量的终点应在C点，此时合成振幅恰为第一波带产生振幅的一半. 由矢量图可知，当圆孔由小变大时，点的光强时弱时强，最终趋于某个亮度(即自由传播时的亮度).

2) 菲涅尔波带片

根据菲涅尔圆孔衍射的半波带法，可以制作很有实用价值的波带片. 在一块透明板上，按(4.7)式画出一系列半波带，并将偶数或奇数的半波带涂黑，便构成一块菲涅尔波带片. 显然它可使轴上 P_0 点的光强增加许多倍. 例如，一个露出 20 个波带的孔，其迭加结果彼此抵消，P_0 为暗点. 但若将偶数带挡去，结果将使 P_0 合振幅比自由传播时的合振幅大 20 倍，即强度为 400 倍. 应注意，由于半波带是相对于轴上某确定的场点 P_0 而作的，因

此菲涅尔波带片并不能使轴上所有点的光强都增加. 满足下列关系式的 P_0 点，将会产生极大的光强，即

$$\frac{1}{R}+\frac{1}{b}=\frac{1}{f},\quad f=\frac{\rho_1^2}{\lambda} \tag{4.10}$$

式中 ρ_1 为第一个半波带的半径. 可见，波带片类似于焦距为 f 的透镜，起着会聚入射光的作用. 式(4.10)为波带片的焦距公式.

但波带片与透镜有着严格的区别. 透镜只有一个焦点，而每个波带片的焦距则不是单值的. 一束平行光($R\to\infty$)入射到波带片上，将出现一系列亮点，各焦点的焦距值为

$$f_m=\frac{1}{m}\left(\frac{\rho_1^2}{\lambda}\right),\quad m\text{取奇数} \tag{4.11}$$

这是因为对于主焦点P_0而言，相邻波带到达 P_0 的光程差为 $\lambda/2$，而在光轴上总存在另一点P_1，相邻的波带到达P_1的程差为 $3\lambda/2$，于是相邻奇数(或偶数)带到达 P_1 的程差应为 3λ，即同位相，因而 P_1 应为亮点. 同理，凡是相邻波带到达的程差为 $m\lambda/2$(m 为奇数)的点，都将是亮点，即都是波带片的焦点，它们依次位于主焦点 P_0 和波带片之间.

除了实焦点外，波带片还有一系列虚焦点，它们位于波带片的另一侧，焦距仍按(4.11)式计算.

记住式(4.8)、(4.10)和式(4.11)，有关波带片的问题就不难求解.

3. 菲涅尔圆屏衍射

处理圆屏衍射的方法完全与圆孔衍射类似. 例如利用波带法可以解释圆屏阴影的中心为什么永远是亮的. 设圆屏挡去前N个波带(对 P_0 而言)，那么在 P_0 点的光振幅将由第 $N+1$ 个以外的波带所产生的振动相干迭加，即

$$A(P_0)=A_{N+1}(P_0)-A_{N+2}(P_0)+\cdots+A_\infty(P_0)=\frac{1}{2}A_{N+1}(P_0)$$

因此，只要圆屏不太大(即N不太大)，P的振幅永远是刚露出的

第一个波带振幅的一半(亮点).

菲涅尔直边衍射和单缝衍射的处理方法大多采用振幅矢量法，同样可以定性地说明衍射图形的基本特征.

例 1 波长λ、强度I的光垂直入射于 a) 带有一圆孔的不透明屏上，圆孔半径为 R; b) 一半径为 R的不透明圆盘上. 在每种情况下，在通过圆心的光路上，求障碍物后 l 远处的光强，设 $l \gg R$.

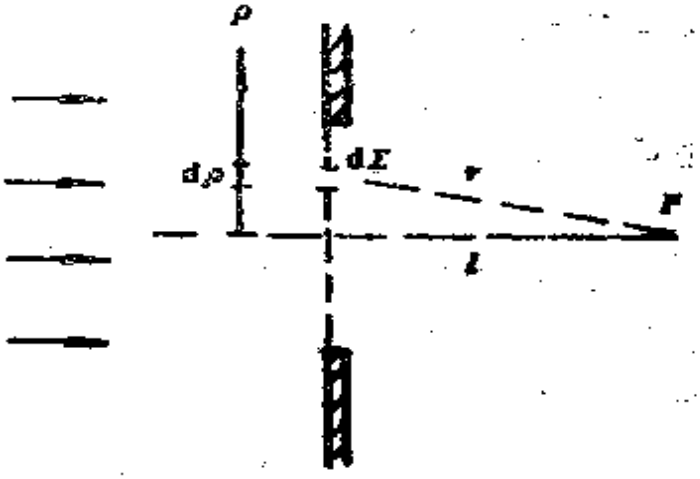


图 4.6 例 1 的图景

解 a) 此为圆孔菲涅尔衍射问题 (如图 4.6 所示)，可以直接采用积分公式

$$\tilde{U}(P) = -\frac{i}{\lambda l}\iint \tilde{U}_0(\rho)\, e^{ikr} d\Sigma$$

设圆孔面上 $\tilde{U}_0(\rho) = A_0$(常数)，面积元 $d\Sigma = 2\pi\rho d\rho$，

$$r = \sqrt{l^2+\rho^2} \approx l\left(1+\frac{1}{2}\frac{\rho^2}{l^2}\right),$$

故有

$$\tilde{U}(P) = -\frac{iA_0}{\lambda l} e^{ikl}\int_0^R \rho e^{ik\rho^2/2l} d\rho$$

$$= A_0\left[e^{ikl} - e^{ik(l+R^2/2l)}\right]$$

衍射强度为，

$$I(P) = 4I_0 \sin^2\left(\frac{R^2\pi}{2l\lambda}\right), \quad I_0 = |A_0|^2.$$

b) 圆盘衍射可由巴俾涅互补定理给出. 自由传播的复振幅 $\tilde{U}_0(P) = A_0 e^{ikl}$，故有

$$\tilde{U}(P) = A_0 e^{ik(l+R^2/2l)},$$

所以光强为

$$I = |\tilde{U}(P)|^2 \approx I_0.$$

例 2 来自单色点光源的光被菲涅尔半波带片聚焦成一个点象. 菲涅尔波带片有 100 个奇数半波带透过光线(1，3，5，…，199)，所有偶数带不透明. 比较用波带片和移去波带片换成同样焦距的透镜时象点的强度. 透镜直径对应于有 200 个半波带的波带片尺寸，并假设通光孔径和光源到象的距离相比很小.

解 设透光波带片每一半波带在象点处的光振幅近似相等，且等于 A_0，则菲涅尔波带产生的光振幅 A_1 和光强 I_1 为

$$A_1 = 100A_0, \quad I_1 = |A_1|^2 = 10^4|A_0|^2$$

当移去波带片而使用透镜时，透镜使所有到达焦点处的光波有着相同的位相延迟，所以 200 个半波带在焦点处的光振幅同位相，总的光振幅 A_2 和光强 I_2 为

$$A_2 = 200A_0, \quad I_2 = 4\times10^4|A_0|^2$$

可见换上透镜后光强度是使用波带片时的 4 倍.

4.3 夫琅和费衍射

夫琅和费衍射是光学仪器中最常见的衍射，它的计算比菲涅尔衍射简单得多，可利用式(4.3)或(4.5)计算.

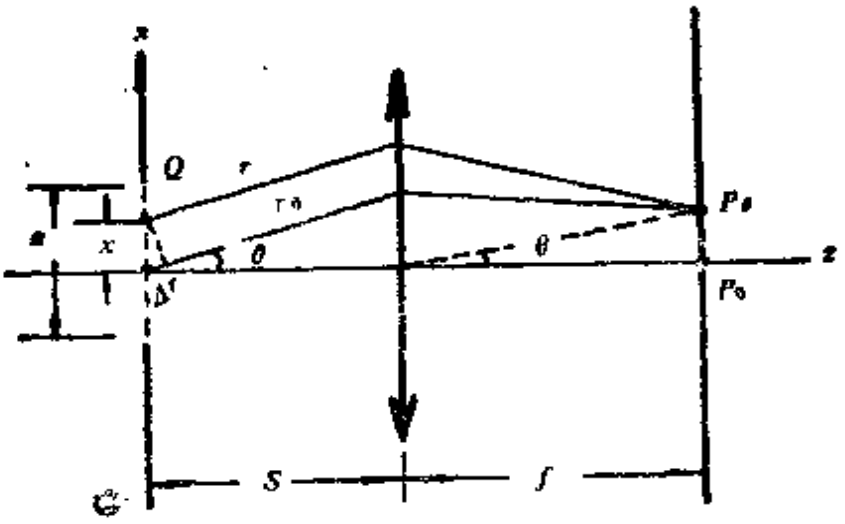


图 4.7 单缝夫琅和费衍射光程△的计算

1) 单缝衍射

衍射物是细长窄缝，缝长≫缝宽＞波长. 衍射发生在如图4.7

所示的缝宽方向(x 方向). 设平行光正入射在单缝上，这时单缝上的场分布函数 $\tilde{U}_0(Q)$ 是常数，因此(4.3)式只需对位相因子 $\exp(ikr)$ 求积分，且这是一维衍射问题，故有 $d\Sigma = dx$，这里 r 是波前上坐标为 x 的点 Q 到场点 P_θ 的光程. 以 O 为参考点，$\Delta r = r - r_0 = x\sin\theta$，由积分式(4.3)可得

$$\tilde{U}(\theta) = c\int_{-a/2}^{a/2} e^{ik\Delta r}\,dx = c\,\frac{\sin\alpha}{\alpha}, \quad \alpha = \frac{ka\sin\theta}{2} = \frac{\pi a\sin\theta}{\lambda} \tag{4.12}$$

式中 c 为与 Q 无关的常数. 在 θ 方向上衍射的复振幅和光强分别为

$$\tilde{U}(\theta) = \tilde{U}(0)\frac{\sin\alpha}{\alpha}, \quad I_\theta = I_0\left(\frac{\sin\alpha}{\alpha}\right)^2 \tag{4.13}$$

式中 $\tilde{U}(0)$ 和 I_0 分别为衍射场中心的复振幅和强度.

我们称因子 $\left(\frac{\sin\alpha}{\alpha}\right)^2$ 为单缝衍射因子，它描述了夫琅和费衍射强度的相对分布(图4.8). 要记住衍射图样中主极大(零级衍射斑)、次极大(高级衍射纹)、极小(暗斑)的位置以及亮斑的角宽度，即

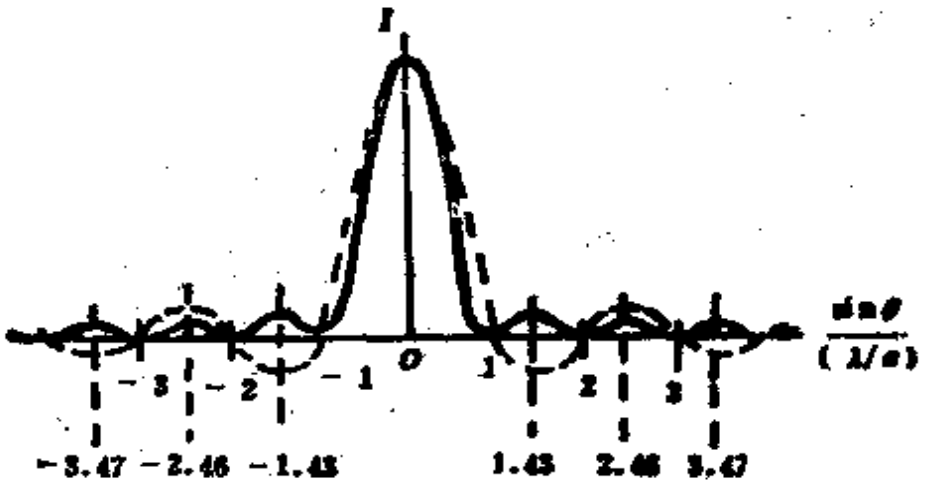


图 4.8 单缝衍射因子

i) 主极大位于 $\alpha = 0$ 或 $\theta = 0$，即衍射条纹的中心；

ii) 次极大位置是超越方程 $\alpha = \mathrm{tg}\alpha$ 的根(表 4.1)，即衍射后绝大部分光能量集中在零级衍射斑内；

iii) 极小的位置在 $\sin\theta = \frac{m\lambda}{a}$，$m = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \cdots$；

iv) 零级亮斑的半角宽度规定为衍射中心到第一个暗斑位置的角宽度 $\Delta\theta$，即

$$\Delta\theta = \frac{\lambda}{a} \tag{4.14}$$

可见亮斑的宽窄与缝宽成反比，即缝越窄对光束限制越大，光衍射条纹越弥散，衍射效应越强；而 λ 越大，衍射效应也越强.

表 4.1

次极大位置 α	$\pm 1.43\pi$	$\pm 2.46\pi$	$\pm 3.47\pi$	$\pm 4.48\pi$
次极大位置 $\sin\theta$	$\pm 1.43\frac{\lambda}{a}$	$\pm 2.46\frac{\lambda}{a}$	$\pm 3.47\frac{\lambda}{a}$	$\pm 4.4\frac{\lambda}{a}$
次极大光强 I/I_0	4.7%	1.7%	0.8%	0.5%

2) 矩孔衍射

设矩孔的边长分别为 a 和 b，衍射方向用它的两个方向角的余角 θ_1 和 θ_2 表示，这个二维衍射的光强分布为

$$I(P) = I_0\left(\frac{\sin\alpha}{\alpha}\right)^2\left(\frac{\sin\beta}{\beta}\right)^2 \tag{4.15}$$

$$\alpha = \frac{ka\sin\theta_1}{2} = \frac{\pi a\sin\theta_1}{\lambda},\ \beta = \frac{kb\sin\theta_2}{2} = \frac{\pi b\sin\theta_2}{\lambda}.$$

3) 圆孔衍射

光学仪器的光阑通常是圆形，所以这类衍射有着实际意义. 处理方法与上面类同. 设圆孔半径为 a，θ 为衍射角，那么衍射的光强度分布为

$$I(\theta) = I_0\left[\frac{2J_1(x)}{x}\right]^2,\ x = \frac{2\pi a}{\lambda}\sin\theta \tag{4.16}$$

式中 $J_1(x)$ 为一阶第一类贝塞尔函数.

圆孔衍射中光能主要集中于中央亮斑中，此亮斑称为爱里斑. 爱里斑的角半径为

$$\Delta\theta = 0.61\frac{\lambda}{a} = 1.22\frac{\lambda}{D},\ D = 2a \tag{4.17}$$

此式在分析光学仪器的分辨本领时很有用.

4.4 光学仪器的分辨本领

理想的光学仪器成像时，像点应是面积为零的几何点，这种仪器能够分辨的最小间隔不受限制. 但实际光学仪器的孔径光阑均有限，因此光波通过光学系统将产生衍射，于是物方点光源在像方将不再是一个几何像点，而是角半径为 $\Delta\theta = 1.22\frac{\lambda}{D}$ 的爱里斑. 若两个物点靠得很近，它们的爱里斑几乎完全重合，这时实际上无法将两个像点分开，显然当两个物点距离逐渐分开，两个爱里斑也将逐渐分离. 瑞利判据给出了两个爱里斑要分离多大时才能为光学仪器分辨出来. 这个标准是：当一个光点的衍射图样中央最大值处和另一个光点衍射图样的第一最小值处重合时，这两个光点恰能被分辨. 此时两个衍射图形中心之间光强约为每个中心强度的 80%(设两个中央强度相等).

下面是几种典型光学仪器的分辨本领.

i) 人眼　人眼瞳孔的直径 D 约为 2～6 毫米，相应的分辨极限在 $68''$～$23''$ 之间.

ii) 望远镜　望远镜最小分辨角 $\theta \approx 1.22\frac{\lambda}{D}$，$D$ 为其物镜的直径. 例如目前最大的望远镜，$D = 6$ 米，则 $\theta \approx 0.023''$.

iii) 照像物镜的分辨本领　设 f 为物镜焦距，则在底片上恰能分开的两条线的间距 $\delta y = f\cdot\theta = \frac{1.22\lambda}{D}$，通常将单位长度内能

被分开的线条数N作为物镜分辨本领的量度，有

$$N=\frac{1}{\delta y}=\frac{1}{1.22\lambda}\cdot\frac{D}{f} \tag{4.18}$$

例如，常用照像机 $D/f\approx 1/3.5$，则 $N\approx 402$/毫米.

iv) 显微镜的分辨本领　习惯上将显微镜能分清的最小距离 δy 作为其分辨本领的量度，有

$$\delta y=\frac{0.61\lambda}{n\sin u}=\frac{0.61\lambda}{N\cdot A} \tag{4.19}$$

式中 n 为物方折射率，u 为物点对物镜张角的一半. $N\cdot A=n\sin u$，称为显微镜的数值孔径. 例如 $N\cdot A=0.25$，$\delta y=1.3$ 微米，增加物镜的数值孔径(如采用油浸物镜可使 n 增至 1.5)，可以提高其分辨本领.

例 3　波数为 k 的平面波入射到宽为 a 的狭缝(图 4.9)，狭

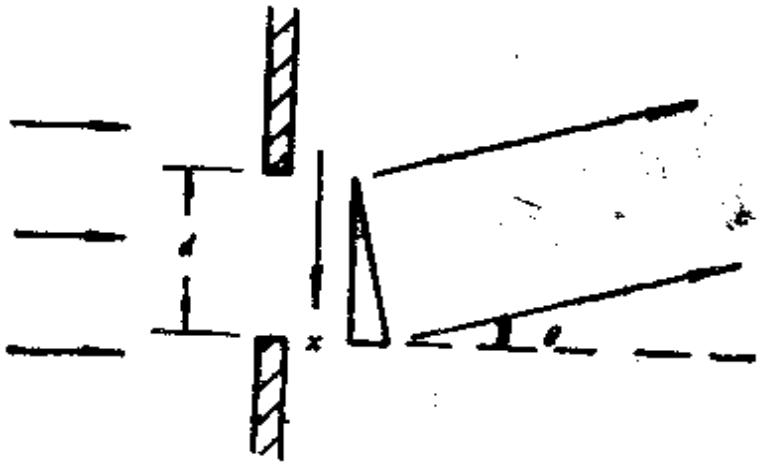


图 4.9　例 3 的图示

缝被一块楔形透明体盖住，其厚度 t 正比于从顶端算起的长度 x，即 $t=\gamma x$. (γ 为比例常数)，其折射率为 n，在 θ 角方向上的光强由下式给出

$$I\propto\frac{\sin^2(\beta a)}{(\beta a)^2}$$

试用 k,n,γ 和 θ 表示出 β.

解　若不存在楔形透明体时，在 θ 角方向上的单狭缝衍射光强为

$$I \propto \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}ak\sin\theta\right)}{\left(\frac{1}{2}ak\sin\theta\right)^2}$$

楔形的顶角为 γ，假设 γ 很小，光通过楔形后将偏转过角度 $\delta = -(n-1)\gamma$. 显然，有楔形体时光强的分布仍然是单缝衍射时的形式，只是所有光线均向着楔形底边方向偏折了一个角度 δ. 因此只需在单缝衍射公式中以 $\theta+\delta$ 替代 θ 便可得到光强的分布，即

$$I \propto \frac{\sin^2\left\{\frac{1}{2}ak\sin[\theta-(n-1)\gamma]\right\}}{\left\{\frac{1}{2}ak\sin[\theta-(n-1)\gamma]\right\}^2}$$

所以

$$\beta = \frac{1}{2}k\sin[\theta-(n-1)\gamma]$$

4.5 光栅衍射

任何具有周期性空间结构的衍射屏，都称为光栅. 光栅在现代光学仪器中占有相当重要的地位. 光栅衍射的实质是多束衍射光之间的干涉，亦即是干涉和衍射的双重效应.

1) 双缝衍射

在杨氏双缝干涉中我们忽略了每个缝的衍射效应. 若用一束单色平行光垂直入射到双缝装置上，然后用透镜会聚出射光，每个缝将产生衍射花样，其强度随衍射角 θ 而改变，

$$I_0'(\theta) = I_0\left(\frac{\sin\alpha}{\alpha}\right)^2, \quad \alpha = \frac{ka\sin\theta}{2}.$$

由于两个缝的光波是相干的，且它们在同一衍射方向上具有相同的光强分布，通过透镜之后，来自两缝的光束在焦平面上将产生干涉，假定缝间距为 d，那么双缝干涉而产生的强度分布为 I，

$= 4I_0'(\theta)\cos^2\frac{\delta}{2}$，$\delta = kd\sin\theta$．因此观察屏上$P$点的实际光强应是双缝衍射光相互干涉的结果，有

$$I_p = 4I_0\left(\frac{\sin\alpha}{\alpha}\right)^2\cos^2\frac{\delta}{2} \tag{4.20}$$

式中I_0为条纹的中心强度．

在不考虑衍射效应的纯干涉现象时，屏上光强分布由双缝干涉因子$\cos^2\frac{\delta}{2}$所表征，各亮条纹的强度相等．在双缝衍射时，原双缝干涉条纹受到单缝衍射因子$\left(\frac{\sin\alpha}{\alpha}\right)^2$的调制，且衍射光场能

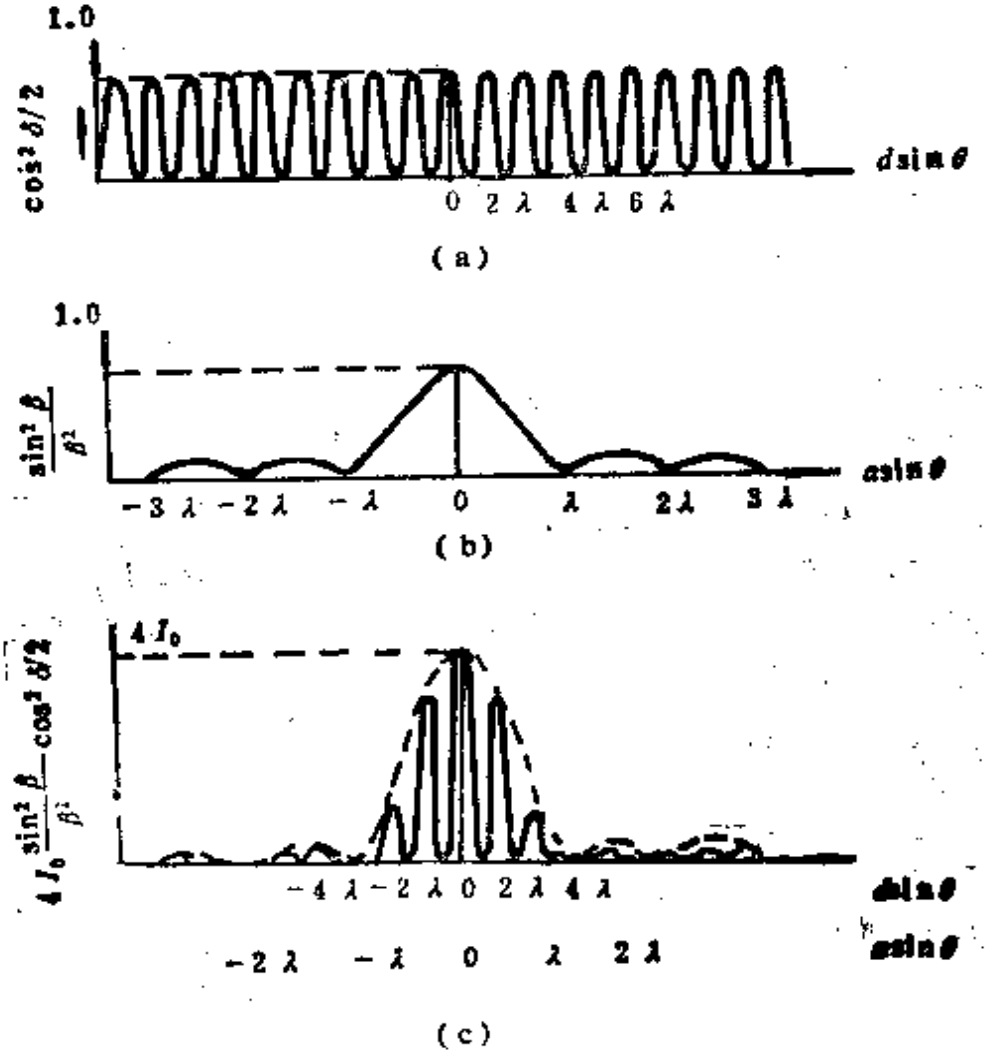


图 4.10 双缝衍射和干涉的光强分布

量大部分集中在衍射的主极大亮斑角宽度之内. 通常$d>a$,因此,光能量将集中在主衍射角宽度内的若干干涉条纹上,其中中央条纹最亮. 图 4.10(a) 表示双缝干涉、(b)表示单缝衍射、(c)表示双缝衍射的相对强度分布. 由图可见,双缝干涉的效果是使光能向干涉极大处集中,且条纹宽度变窄.

2) 多缝衍射

一束平行光垂直地入射到一块刻有很多条等间距、等宽度的通光窄缝的不透光屏上,将会产生多缝衍射. 多缝衍射是单缝衍射和多光束干涉的双重效应. 可以采用矢量法或菲涅尔衍射积分公式来计算多缝衍射的强度分布. 这里我们仅从物理角度来阐明衍射花样是如何形成的. 设有N个窄缝,若只留任意一个缝而将其他的缝挡去,那么屏上的衍射花样将是完全一样的单缝衍射图样. 若N个缝彼此不相干,那么它们各自产生的衍射花样将完全相同,在屏上将只是N个单缝衍射强度分布的线性迭加,亦即总的强度分布与单缝衍射一样,只是按比例处处增大了N倍. 若N个缝是相干的,则在每个衍射方向上有N条相干光,它们将在屏上产生干涉而形成与单缝衍射不同的强度分布,换句话说,由于多缝之间的干涉,屏上强度将重新分布. 这种单缝衍射和多缝干涉双重作用的结果便形成了多缝衍射的强度分布. N缝衍射的强度分布公式为

$$I_\theta = I_0\left(\frac{\sin\alpha}{\alpha}\right)^2\left(\frac{\sin N\beta}{\sin\beta}\right)^2$$

$$\alpha=\frac{\pi a}{\lambda}\sin\theta,\beta=\frac{\pi d}{\lambda}\sin\theta. \tag{4.21}$$

其中$\left(\frac{\sin\alpha}{\alpha}\right)^2$为单缝衍射因子,$\left(\frac{\sin N\beta}{\sin\beta}\right)^2$为缝间干涉因子,$a$为缝宽,$d$为缝间距. 多缝衍射的特点完全由这两个因子所确定,因此必须弄清这两个因子隐含着的物理内容.

i) 缝间干涉因子 在忽略衍射效应情况下,此因子正是多光束干涉的强度分布函数[图 4.11(a)],存在一系列主极大、零

点和次极大．光能量主要集中在主极大条纹中．

主极大的位置满足 $\sin\beta=0$，即

$$\sin\theta=k\frac{\lambda}{d},\quad k=0,\pm1,\pm2,\cdots \tag{4.22}$$

可见主极大位置与N的数目无关．主极大的光强为

$$I_{max}=N^2I_0\left(\frac{\sin\alpha}{\alpha}\right)^2 \tag{4.23}$$

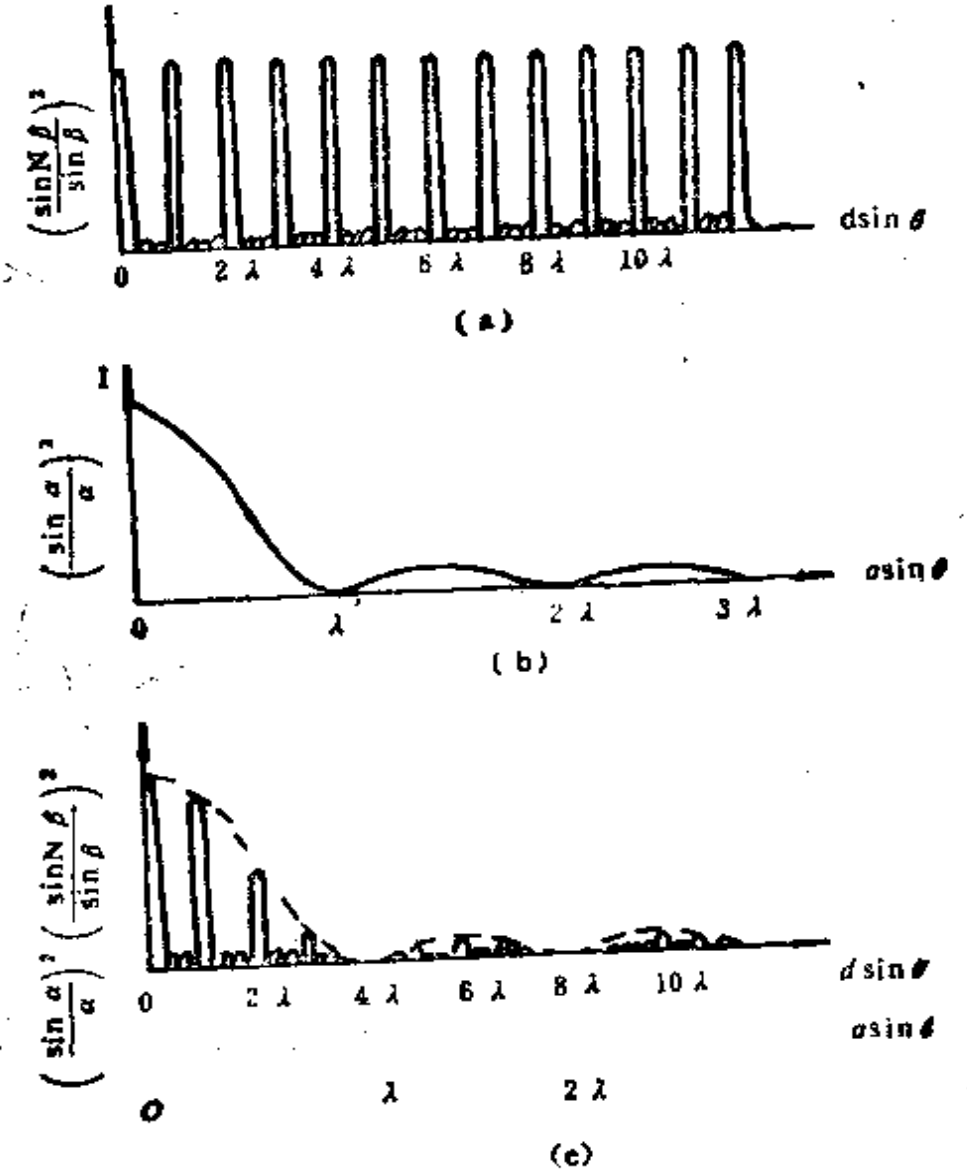


图 4.11 平行光缝干涉和衍射的光强分布

亦即主极大光强为单缝在该方向强度的 N^2 倍．主极大的数目由式(4.22)中 k 可能取的值来确定，因为 $|\sin\theta|_{max}=1$，最大级别

$|k| \leqslant \frac{d}{\lambda}$，即 $|k|_{max}$ 为等于或小于 d/λ 的最大整数或零．例如，$d = 2.5\lambda$，那么 $k = 0, \pm 1, \pm 2$．

零点位置满足 $\sin N\beta = 0$，$\sin\beta \neq 0$，即

$$\sin\theta = \left(k + \frac{m}{N}\right)\frac{\lambda}{d},\ k = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, m = 1, \cdots, N-1. \tag{4.24}$$

可见，两个主极大之间有 $N-1$ 个零点．

次极大位于两个相邻的零点之间，在两个主极大之间有 $N-2$ 个次极大．当 N 很大时，次极大的强度很弱，因而它们实际上并不重要．

主极大的半角宽 $\Delta\theta$ 定义为主极大中心到与它最近零点之间的角距离

$$\Delta\theta_k = \frac{\lambda}{Nd\cos\theta_k} \tag{4.25}$$

式中 θ_k 为第 k 级主极大的衍射角．当 θ_k 很小时，$\Delta\theta = \lambda/Nd$．可见，主极大的宽度与 Nd 成反比．缝间干涉因子的这些主要特征表明，多束干涉使光能量高度地集中于主极大，Nd 越大，主极大亮纹越细．

ii) **单缝衍射因子**〔图 4.11(b)〕**的作用**　单缝衍射因子可改变光强度在各级主极大条纹间的分配，落在单缝衍射亮斑内的干涉极大分配到大部分的光能量〔图 4.11(c)〕．单缝衍射因子的另一重要后果是产生干涉极大条纹的缺级现象．由式(4.21)可知，干涉条纹极大的条件式(4.22)是多缝衍射条纹极大的必要条件，而不是充分条件．因为即使该条件被满足，即应该有干涉极大级出现，但若该方向恰好是单缝衍射的零点所满足的条件，此时合成的光强度仍为零（即原来应该出现的干涉级不再出现，称为缺级）．缺级发生在干涉极大和单缝因子极小两个条件同时满足的场合，即 $\sin\theta = k\frac{\lambda}{d}$，$k = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$ 和 $\sin\theta = \frac{n\lambda}{a}$，$n = \pm 1$，

$\pm 2, \pm 3, \cdots$，故缺级条件为

$$k = \frac{d}{a} n \tag{4.26}$$

总之，单缝衍射因子和缝间干涉因子的乘积反映了衍射和多光束干涉的综合效应．随着狭缝数目增加，衍射花样光强分布最显著的改变是：光能向干涉主极大的位置更加集中（为单缝衍射光强的 N^2 倍）；条纹变得更细（约为双缝干涉线宽的 $1/N$）．

3) 衍射光栅

光栅的主要功能是分光，即把复色光分成为单色光．其工作原理基于多光束的衍射效应．任何一种装置，只要它能对入射光的振幅或位相（或两者）进行周期性的空间调制，就称之为衍射光栅．

当入射光为单色光时，多缝衍射的结果，在透镜焦平面上将形成一系列亮而窄的干涉条纹．若入射的光波含有不同波长，其中每个波长的单色光都将形成各自的衍射花样，亮条纹的位置（即衍射方向）随波长而变，即不同波长的干涉条纹彼此错开．这样复色的入射光在观察屏上将按波长的不同将它们所对应的亮条纹分离开来．

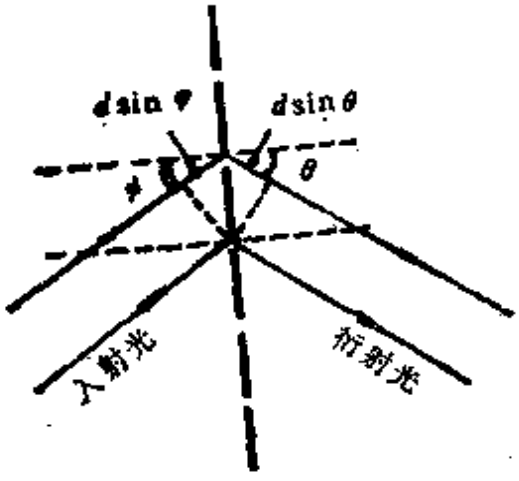


图 4.12 光栅的衍射

在非垂直入射时（图4.12）光栅衍射主极大的方向由下式给出，即

$$d(\sin\Phi + \sin\theta) = k\lambda,$$

$$k = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \tag{4.27}$$

此为光栅方程．d 称为光栅常数，k 称为光谱的级次．角度符号规定：衍射光和入射光在法线的同侧时，θ 和 Φ 同号，否则异号．在垂直入射时，光栅方程为

$$d\sin\theta = k\lambda, \quad k = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \tag{4.28}$$

光栅方程在 $k \neq 0$ 时是色散的，即不同波长的平行入射，每一级次的条纹都按一系列波长排列而形成光谱．但当 $k = 0$，所有波

长的亮条纹都混在一起，形成“白光”，可见零级光谱是无色散的．$k>0$ 为正级光谱，$k<0$ 为负级光谱．给定 Φ 时，最大光谱级次为 $|k_{max}|<\frac{(1-\sin\Phi)}{\lambda}d$；且在 $\Phi\neq 0$ 时正负级数不相等．

色散本领表示波长差为dλ的两条纯数学的光谱线(几何光线)在空间分离的角度或在屏上分开的距离 dl．角色散本领 D_θ 定义为

$$D_\theta\equiv\frac{d\theta}{d\lambda}=\frac{k}{d\cos\theta_\theta} \tag{4.29}$$

线色散本领 D_l 定义为

$$D_l\equiv\frac{dl}{d\lambda}=fD_\theta=\frac{kf}{d\cos\theta_\theta} \tag{4.30}$$

可见，角色散本领与光栅常数 d 成反比，与光谱级次 k 成正比，线色散本领还与焦距 f 成正比．色散本领与光栅刻痕总数 N 无关．记住上面两公式以及光栅方程便可计算光栅各级谱线的色散本领．不过应注意，光栅的这种色散本领仅表明光栅将不同波长亮线分开的能力，它并未计及亮条纹宽度的影响．换句话说，虽然波长差为任意小的两条谱线原则上都能被色散开来，但实际上由于谱线(条纹)有一定的宽度，它们并不一定能被观察到．分辨本能则反映光栅将不同波长分开且能被观察到的能力．采用瑞利标准，光栅分辨本领为

$$R\equiv\frac{\lambda}{d\lambda}=kN \tag{4.31}$$

注意，光栅的分辨本领与光谱级次 k 和刻痕总数 N 成正比，与光栅常数 d 无关．自由光谱范围代表入射光经光栅衍射后，为使不同级的谱线不会彼此重迭．入射复色光的最大光谱范围 $\Delta\lambda$，由光栅方程可得

$$\Delta\lambda=\lambda/k \tag{4.32}$$

总之，光栅主要有三个参数：光栅常数 d、总刻痕数 N 和干涉级次 k．表征光栅性能的三个物理量是：色散本领，分辨本领和

自由光谱范围．要记住这三个性能指标与三个参数之间的关系．

4) 闪耀光栅

前述透射光栅的零级主极大占有总光能的很大部分，但零级无色散，因此不能用零级光谱来分光；而能用于分光的其他级谱线，光强却较弱，这是个很大缺点．造成此缺点的原因是单缝衍射因子与缝间干涉因子的主极大重迭在一起．

我们知道，干涉级次由缝间干涉因子决定，而光能在各级次之间的分配，则由单缝衍射因子来确定，如若采用某种措施，使得单缝衍射时，两边缘点之间的光程差与多缝干涉时相邻缝之间的光程差不相等，那么衍射和干涉的主极大便可分开．已有若干方法可以改变单缝衍射因子主极大的位置，使之与某色散的干涉级次重迭，于是光能量便可集中到这个级次上．闪耀光栅（图 4.13）是其中一种常用的装置．

闪耀光栅平面与槽面间夹角 θ_b 为光栅闪耀角．平行入射光照射在槽面上，单槽衍射零级主极大出现在槽面满足反射定律的方向上．常用的方法是所谓李特洛自准系统，即入射光沿槽面的法线，衍射零级主极大显然也沿着法线．对于槽间干涉而言，相邻槽面之间在这个方向上有光程差 $\Delta L = 2d\sin\theta_b$，此时光栅方程为

$$2d\sin\theta_b = k\lambda_b \qquad (4.33)$$

式中 λ_b 称为 k 级闪耀波长．例如 $k=1$，光栅的单槽衍射零级主极大与 λ_1 波长的 1 级干涉谱线正好重迭，且由于 $d \approx a$，其他各干涉级均形成缺级，于是光能量绝大部分落在 λ_1 的 1 级谱线上．

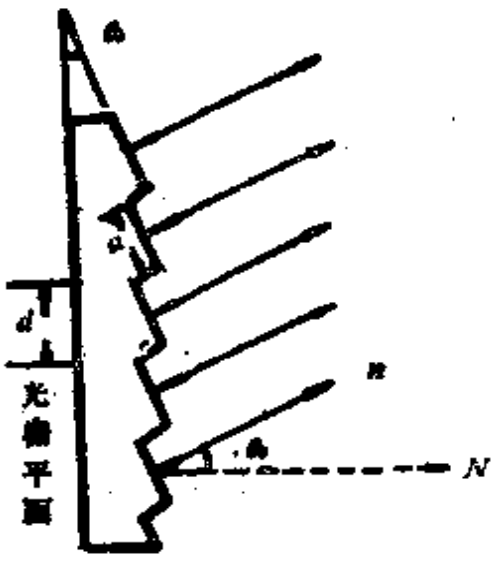


图 4.13 闪耀光栅

例 4 图 4.14 所示的是三缝夫琅和费衍射的图样．设缝宽 W，缝间距 d，缝与屏间的距离为 f，光波波长为 λ，求用这些

实验参数表示 x,D 和 I_0/I_1 的表达式.

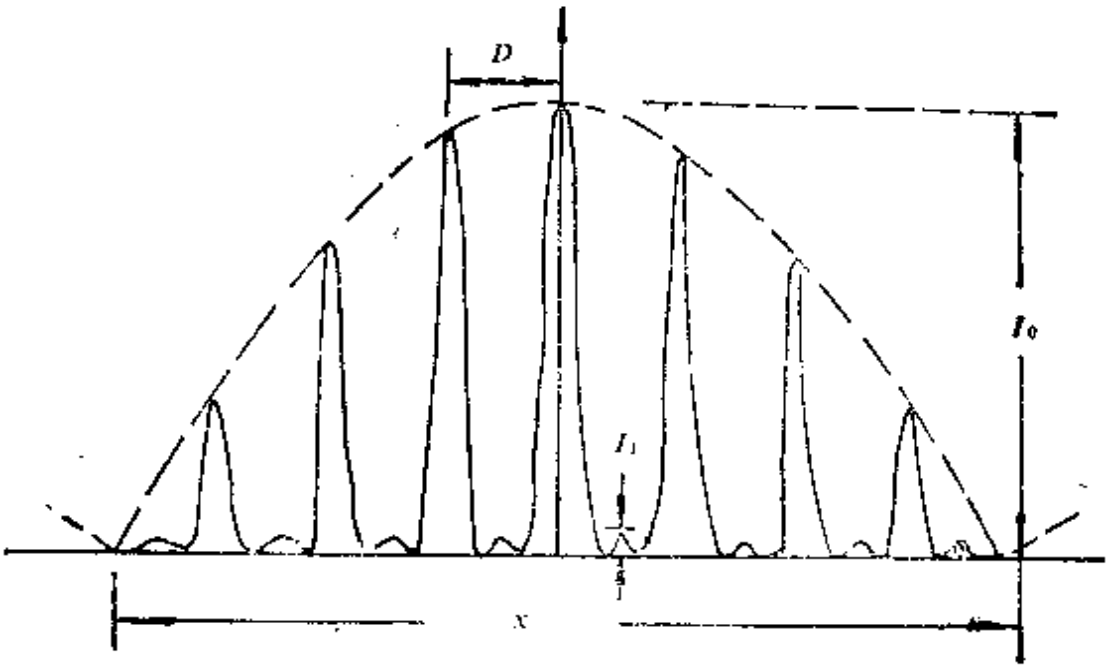


图 4.14 例 4 的图示

解 三缝夫琅和费衍射公式为:

$$I = I_0\left(\frac{\sin 3\beta}{\sin\beta}\right)^2\left(\frac{\sin\alpha}{\alpha}\right)^2$$

$$\beta = \frac{\pi d}{\lambda}\sin\theta, \alpha = \frac{\pi W}{\lambda}\sin\theta.$$

D代表屏上两个主极大干涉条纹的距离，它取决于干涉因子，第一级干涉的主极大位置为 $\sin\theta = \frac{\lambda}{d}$，屏上第一级主极大与零级极大的距离 D 与衍射角 θ 之间关系为：$\sin\theta \approx D/f$，因此，$D = \frac{\lambda f}{d}$.

x 为屏上第一个衍射斑的距离，它取决于衍射因子，即衍射因子为零的位置：$\sin\theta = n\frac{\lambda}{W}$，第一个零点 $n=1$ 即 $\sin\theta = \frac{\lambda}{W}$，由屏上几何关系可知，$\sin\theta = \frac{\frac{1}{2}x}{f}$，因此，$x = \frac{2\lambda f}{W}$.

I_1是两个主极大条纹之间的次极大光强，该次极大两侧点由干涉因子给出，其位置为 $3\beta=\pi,2\pi$，假定次极大位于此点中间，即 $3\beta\approx\frac{3}{2}\pi$，此时有，

$$I_1\approx\frac{I_0}{9}\left(\frac{\sin\frac{\pi W}{2d}}{\frac{\pi W}{2d}}\right)^2$$

若 $d\gg W$，则有，

$$I_1\approx\frac{1}{9}I_0.$$

例 5 波长为 λ 的平面波入射到一个狭缝系统上，该系统三条宽为 a、彼此间隔为 d 的狭缝，中间狭缝上盖有能引起相位变化的滤光片（图 4.15），计算下列各种情况下的角度：a) 第一级衍射极小；b) 第一级干涉极小；c) 第一级干涉极大.

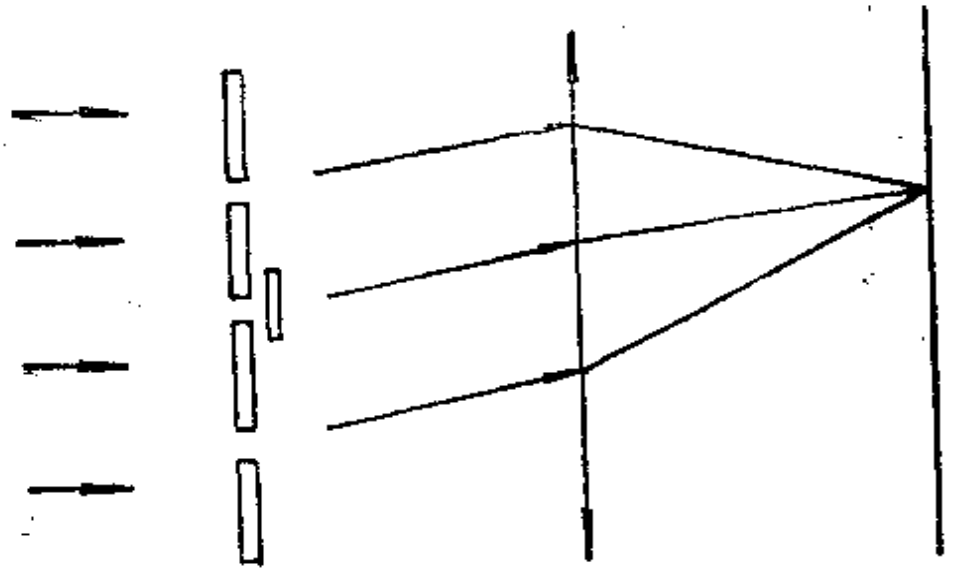


图 4.15 例 5 的图示

解 滤光片的插入改变了缝间的位相差，即相邻缝位相差为

$$\varphi=2\beta+\pi,\ \beta=\frac{\pi d}{\lambda}\sin\theta$$

;此在三缝衍射公式中的缝间干涉因子为

$$\left(\frac{\sin\frac{3}{2}\varphi}{\sin\frac{1}{2}\varphi}\right)^2=\left(\frac{\cos3\beta}{\cos\beta}\right)^2$$

a) 由于衍射因子不发生变化，因此第一级衍射极小处为：

$$\sin\theta=\pm\frac{\lambda}{a}$$

b) 第一级干涉极小处：

$$3\beta=\pm\frac{1}{2}\pi,\ \sin\theta=\pm\frac{\lambda}{6d}$$

c) 第一级干涉极大处：

$$\beta=\pm\frac{\pi}{2},\ \sin\theta=\pm\frac{\lambda}{2d}$$

例 6 图 4.16 所示强度 I 与位置 x 的关系曲线是从与一组

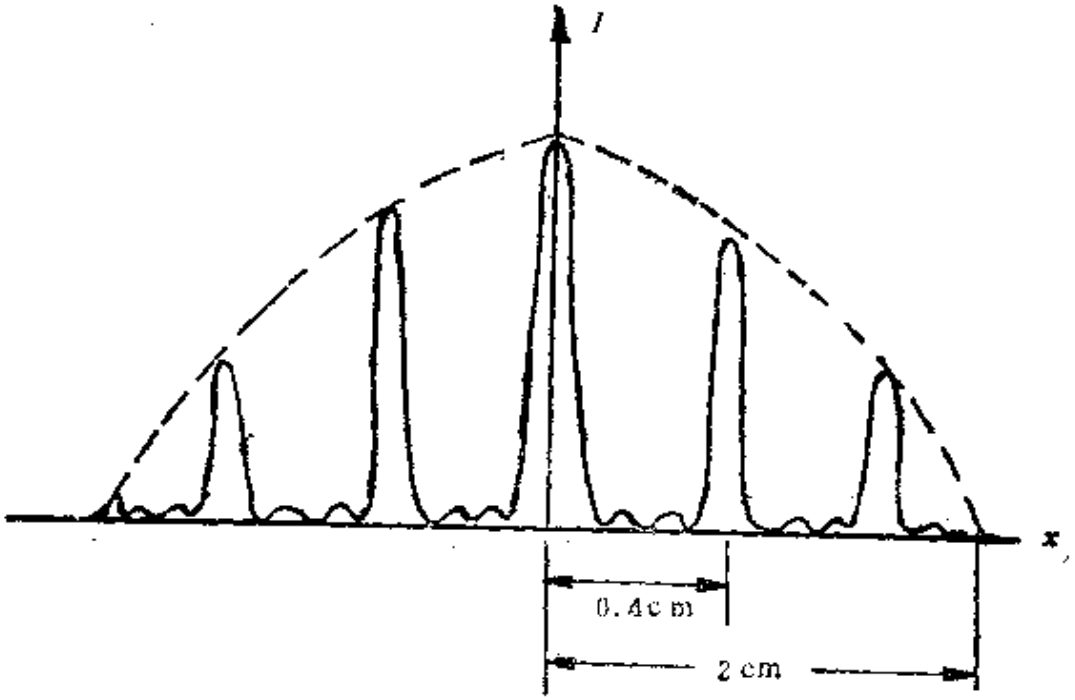


图 4.16 例 6 的图示

I 个相同的平行狭缝相距 20 米处的墙上测得的. 波长 $\lambda=6000$ Å

的光通过狭缝，每个狭缝宽为 a，彼此相距为 d. a) N，a 和 d 的值分别是多少？ b) 给出主极大的包络曲线亦即图中虚线的表达式，并解释其物理含义.

解 a) 在 N 缝衍射中两个主极大之间应有 $N-2$ 个次极大，由图可知 $N=4$.

包络线的第一个零点位置取决于单缝衍射因子，当 $\frac{\pi a}{\lambda}\sin\theta = \pi$ 时，$I=0$，对应于图中 $x=2\text{cm}$ 处，有，

$$\sin\theta = \frac{x}{20\text{m}} = 10^{-3},$$

则

$$a = \frac{\lambda}{\sin\theta} = 0.6\times10^{-3}\ (\text{米})$$

第一个主极大的位置满足 $\frac{\pi d}{\lambda}\sin\theta = \pi$，对应于图中 $x=0.4\text{cm}$ 处，有

$$\sin\theta = \frac{0.4}{20\times10^{2}} = 0.2\times10^{-3},$$

$$d = \frac{\lambda}{\sin\theta} = 3.0\times10^{-3}(\text{米}).$$

故 N、a 和 d 的值分别是 4，0.6 毫米和 3.0 毫米.

b) 图中虚线包络曲线由单缝衍射因子所决定，其表达式为

$$I\propto\left[\frac{\sin\left(\frac{\pi a}{\lambda}\sin\theta\right)}{\frac{\pi a}{\lambda}\sin\theta}\right]^{2},\text{其中 }\sin\theta\approx10^{-3}$$

光栅衍射实际上是单缝衍射对多光束干涉的调制（即图中虚线包络线）.

例 7 一颗人造卫星在夜间拍摄地球的照片. 如果所用照相机镜头的焦距为 50 毫米，f 数（即相对孔径的倒数）为2，试问在

100 公里以外处能否分辨出汽车上的两盏车灯？

解 设照相机镜头的焦距为 f'，孔径为 d，根据 f 数的定义有

$$\frac{1}{f}=\frac{d}{f'}$$

由瑞利判据，该相机的可分辨极限角为

$$\Delta\theta=1.22\frac{\lambda}{d}=1.22\frac{\lambda f}{f'}\approx 3\times 10^{-5}\ (\text{弧度})$$

假设汽车两车灯间距为 1 米，则两车灯的视角 θ 为

$$\theta\approx\frac{1}{100\times 10^{3}}\approx 1\times 10^{-5}(\text{弧度})<\Delta\theta$$

所以人造卫星不能分辨出这两盏车灯.

5 偏　　振

光是一种横向电磁波，其电磁矢量垂直于光的传播方向．电场矢量与光传播的方向构成的平面称为光的振动面．若振动面固定不变，则称为平面偏振光或线偏光．两列频率相同、振动面相互垂直的线偏光迭加，合成电场的振动平面上，也可能随时间作转动，这取决于两列波的相对位相．依照相位关系和振幅相对值的不同，这两列波可以构成五种不同的偏振状态：线偏光、圆偏光、椭圆光、自然光和部分偏振光．

5.1 光场的五种偏振状态

1) 垂直振动的合成

在光波的波面中取一直角坐标系，将电矢量E分解为两个垂直分量E_x和E_y，它们是同频率的相干光．按照E_x和E_y的位相差的不同，合振动的电场矢量将处于不同的偏振状态．这里关键的物理量是位相差δ．在不同的教科书中，由于所采用的电场表达式不同，δ的正负号不同，因而左旋光和右旋光与δ的关系也不同．不弄清在各种表达式中δ的含义，经常会将右、左旋光弄反．

在某个确定坐标系中，光波沿z轴传播，电场矢量E的两个分量E_x和E_y常见的有如下表达式：

$$\text{(a)}\begin{cases}E_x=A_x\cos(kz-\omega t)\\E_y=A_y\cos(kz-\omega t+\delta)\end{cases},\quad \text{(b)}\begin{cases}E_x=A_x\cos(\omega t-kz)\\E_y=A_y\cos(\omega t-kz+\delta)\end{cases}$$

$$\text{(c)}\begin{cases}E_x=A_x\cos\omega t\\E_y=A_y\cos(\omega t-\delta)\end{cases},\quad \text{(d)}\begin{cases}E_x=A_x\cos\omega t\\E_y=A_y\cos(\omega t+\delta)\end{cases}.\tag{5.1}$$

当然还有相应的复数表达式，如 $E_x = A_x \exp i(kz - \omega t)$ 等．由于 $\cos(\alpha) = \cos -(\alpha)$，因此(a)和(b)表达式中，宗量 $(kz - \omega t)$ 和 $(\omega t - kz)$ 没有本质上的区别，但两式中 δ 的符号却相反．为了便于考察电场矢量随时间改变的情况，通常在空间某固定点，观察电矢量 E 在 $t = 0$ 和 $t = \Delta t$ 两时刻之间的变化．最方便的当然是在原点 $z = 0$ 处观察．于是(a)和(b)表示分别变为(c)和(d)．(c)式所示的电场，E_y 相对 E_x 的位相差 $(-\delta)$，而(d)式所示的电场，E_y 相对于 E_x 的位相差为 $(+\delta)$．前者意味 E_y 分量的位相落后于 E_x 分量的值为 δ，后者则表明 E_y 的位相超前于 E_x 的值为 δ．因此这两式中的 δ 有着不同的含义．正是在这一点上常使人们在左旋和右旋的转动方向上混淆．当我们迎着光传播的方向观察电场矢量的旋转时，若电矢量逆时针方向旋转，我们称之为左旋光；若电矢量顺时针方向旋转，则称之为右旋光．这个规定是较为统一的．例如，当电场的 E_y 超前 E_x 的位相值为 $\pi/2$ 时，电矢量将顺时针旋转，即右旋光．但按(c)式，E_y 超前 E_x，$\delta = -\frac{1}{2}\pi$，而按(d)式，E_y 超前 E_x，$\delta = \pi/2$，可见，同样是右旋光，不同表达式，δ 的符号恰好相反．因此，由 δ 的大小来判断电矢量旋转方向，一定要先搞清 δ 的意义，亦即电场的具体表达式．下面我们以(5.1)式中表达式(d)来讨论各种偏振状态．

由(d)式消去 t，得如下轨迹方程

$$\frac{E_x^2}{A_x^2} + \frac{E_y^2}{A_y^2} - \frac{2E_xE_y}{A_xA_y}\cos\delta = \sin^2\delta \qquad (5.2)$$

$$\operatorname{tg}^2\psi = \frac{2A_xA_y}{A_x^2 - A_y^2}\cos\delta, \qquad 0 \leqslant \psi \leqslant \pi$$

此为椭圆方程．其中 ψ 是椭圆的长轴与 ox 轴的夹角．按照 δ 所在象限的不同，椭圆主轴取向以及旋转方向也将不同．各种位相差的椭圆运动如图 5.1 所示．

2) **线偏光**

当 $\delta = 0$ 或 $\delta = \pm\pi$ 时，电场 E 分别为：

$$\bar{E} = (\mathrm{i}A_x + \mathrm{j}A_y)\cos\omega t, \quad E_y = \frac{A_y}{A_x}E_x, \quad \delta = 0$$
$$\bar{E} = (\mathrm{i}A_x - \mathrm{j}A_y)\cos\omega t, \quad E_y = -\frac{A_y}{A_x}E_x, \quad \delta = \pm\pi \tag{5.3}$$

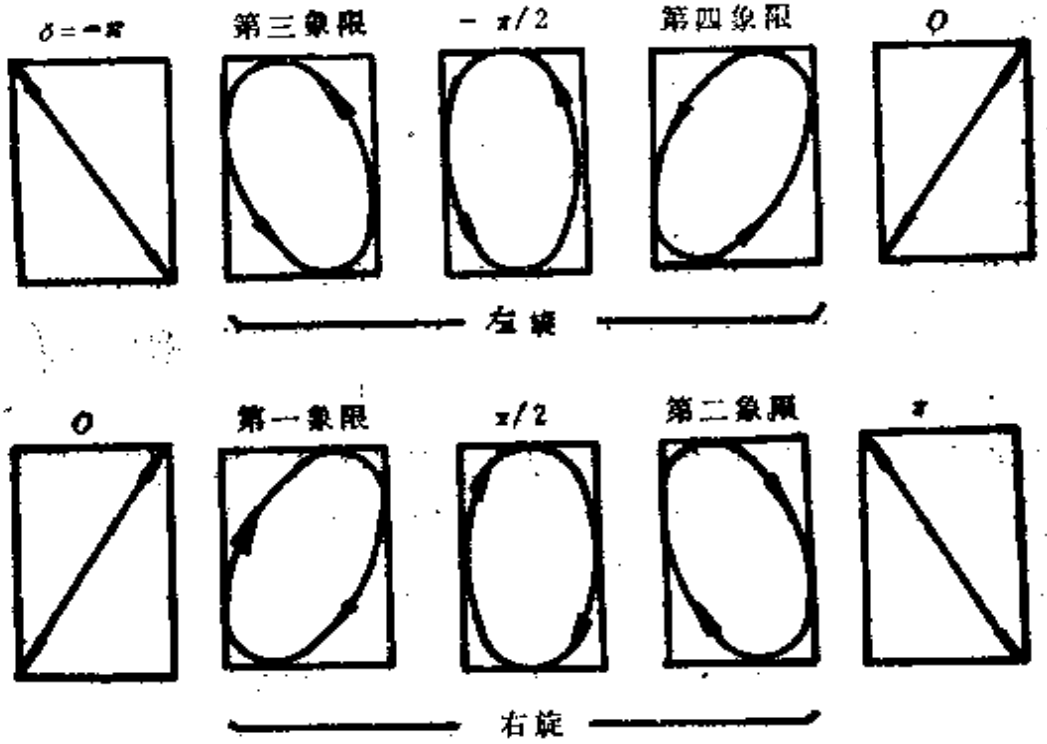


图 5.1 各种位相差的椭圆运动

合成的振动为线偏振态，其振幅 $A = \sqrt{A_x^2 + A_y^2}$，振动方向分别为 $\mathrm{tg}\psi = \pm A_y/A_x$. 可见，当 E_x 和 E_y 同位相或相差为 π 时，其合成为线偏光.

3) **圆偏光**

当 $A_x = A_y = A$，且 $\delta = \pm\frac{\pi}{2}$，则合成电场为

$$\bar{E} = A(\mathrm{i}\cos\omega t \mp \mathrm{j}\sin\omega t) \tag{5.4}$$

如何判断此圆偏光是左旋还是右旋？以式 $\delta = \frac{\pi}{2}$ 为例，首先在 $t = 0$ 时刻考察合成电场，$\bar{E} = \mathrm{i}A$，即电矢量在 x 轴的正向. 假定

经过 Δt 之后，设 $\omega\Delta t=\frac{\pi}{2}$，此时 $E=-\mathrm{j}A$，即合电场在 y 轴的反向．可见，经过 Δt 时刻后，电场矢量从 x 轴正向顺时针方向转到 y 轴反方向．因此，合成电场为右旋圆偏光．对应于 $\delta=-\pi/2$，则为左旋圆偏光．

4) 椭圆偏光

在最一般情况下，合成电场矢量 E 应为

$$E=\mathrm{i}A_x\cos\omega t+\mathrm{j}A_y\cos(\omega t+\delta) \tag{5.5}$$

矢量末端的轨迹方程为(5.2)所示的椭圆方程．线偏光和圆偏光可以看作是椭圆偏光的特例．椭圆偏光电矢量旋转方向的判别方法与圆偏光相同，即通过考察在两特定时刻矢量位置的变化来判断是顺时针或逆时针旋转．

5) 自然光

当 δ 不是固定值，而是随时间无规变化的量时，在观察时间内，位相 δ 值多次经历从 $0\sim2\pi$ 的无规变化，那么虽然在某一瞬时合成的电场矢量有确定的方向，但在观察时间内该矢量以同等几率出现在 xoy 平面内的任何方向上．换句话说，光场矢量对于光的传播方向形成轴向对称，具有这个特点的光叫做自然光．

自然光在任何振动方向上的分量造成的光强都一样，它等于总强度 I_0 的一半．在这一点上，它与圆偏光类似，但自然光与圆偏光是性质完全不同的偏振状态．设想有一个可以拍摄电场瞬时状态的理想照相机，在某瞬间 t_1，它摄下自然光，其电场矢量在某方向上，它摄下的圆偏光，其电场矢量也具有确定的方向．但在另一瞬间 t_2，它摄下的自然光的电矢量方向可以出现在 $0\sim2\pi$ 的任何方向上，即是无规的．但它所摄下圆偏光的电矢量方向则是有规则地转过某个角度 $\omega(t_2-t_1)$．换句话说，自然光的电场矢量是无规地随时间而变化，圆偏光电场矢量则按确定规律随时间旋转变化．这便是这两个偏振态的本质区别．

自然光是由振动方向随机改变的许多线偏光构成，这些线偏光彼此不相干．普通光源是由许多不相干的原子所构成的，它所

发射的光场就是自然光，即其振动方向是杂乱无章的．但一个理想的点光源即单原子光源，它在每个确定时刻发射的光场，在相干时间范围内具有确定的偏振状态．当然同一原子发射的不同波列，其偏振状态也是彼此不相关的．

6) 部分偏光

部分偏光偏振态的特点与自然光相似，即其振动也是出现在各种可能的方向上．所不同的是，不同方向的振幅大小不同，即光强随振动方向而改变，在某个方向上出现最大光强 I_{max}，在与此方向垂直的另一方向上将出现光强最小值 I_{min}．通常规定偏振度 P 来表征部分偏光的偏振程度，有

$$P=(I_{max}-I_{min})/I_0,\quad I_0=I_{max}+I_{min} \tag{5.6}$$

当 $P=0$，则为自然光(非偏光)；当 $P=1$，则为线偏光(全偏光)．

部分偏光在强度的分布上与椭圆偏光相同，但其本质不同它们之间关系类似于自然光与圆偏光的关系．

5.2 马吕斯定理

任何偏振器的功用就是只允许振动方向在其透光轴上的光波通过．振动方向与透光轴相垂直的光波完全不能透过偏振器．设一束强度为 I_0 的线偏光，其振动方向与偏振器的透光轴成 θ 角，那么透过偏振器的光强度 I 为

$$I=I_0\cos^2\theta \tag{5.7}$$

此为马吕斯定理．在讨论偏振问题时常常会用到这个定理．

例 1 一束强度为 I_0 的自然光通过两个理想的线偏振器．欲使出射光束具有的强度为 $I_0/4$，两线偏振器应如何取向？

解 一束强度为 I_0 的自然光通过任何线偏振器，只允许强度为 $I_0/2$、振动方向在透光轴上的那部分光通过．因此离开第一个偏振器而入射到第二个偏振器的是光强为 $I_0/2$ 的线偏光．设两线偏器的透光轴相对夹角为 θ，那么按照马吕斯定理，透过第二个线偏器的光强 $I=\frac{1}{2}I_0\cos^2\theta$，欲要求 $I=\frac{1}{4}I_0$，则必有 $\theta=\frac{\pi}{4}$．

例 2 三块理想线偏器垂直于中心轴推迭起来，一束强度为 I_0 的自然光沿中心轴入射，若前后两偏振镜是正交的，而且中间的偏振镜绕中心轴以速率 ω 旋转，试以 ω 作为出射光束强度的参数，写出其表达式.

解 显然第二块线偏器与第一块线偏器的透光轴之间的夹角 θ 是随时间改变的，$\theta=\omega t$. 因此，入射的自然光通过第一块线偏器后变为强度为 $I_0/2$ 的线偏光，此光通过第二块线偏器后，按照马吕斯定理，透射强度 $I_2=\frac{1}{2}I_0\cos^2\theta$，其线偏振方向与第三块线偏器的透光轴夹角为 $90°-\theta$（因为第一、三块线偏器透光轴正交）. 因此，再次应用马吕斯定理，透过第三块线偏器的光强 I_3 为 $I_3=I_2\cos^2(90°-\theta)=\frac{I_0}{2}\cos^2\theta\sin^2\theta=\frac{1}{16}I_0(1-\cos 4\omega t)$. 这就是所求的表达式. 可见，透过光强以 4ω 频率周期性地变化着. 这个装置可以作为四倍频的光变频器.

解此类题目时要特别注意的是，自然光经过线偏器之后，强度是入射光的一半，而不是不变的.

5.3 双折射

1) 基本概念

光线在某些晶体内分成两束，它们的折射程度不同，这个现象叫双折射. 其中一条光线符合普通的折射定律，称为寻常光（o 光），另一条光线常常违背折射定律，称为非常光（e 光）. 应注意，o 光和 e 光仅在双折射晶体内才有意义.

光线沿着晶体中某特殊方向传播时，o 光和 e 光的传播速度和传播方向相同，即两束光不分开，这个特殊方向称为晶体的光轴. 应注意，光轴表示晶体的某个特殊方向，而不是如在光学系统中仅指某一特殊的直线. 换句话说，与其光轴平行的所有直线均是光轴.

o 光线(或 e 光线)和光轴所组成的平面称为 o (或e)主平面. 通常这两个主平面是不重合的. 晶体的光轴和光线入射的晶体界面法线构成的平面称为主截面. 实际上通常选择入射面(即入射光线与界面法线所组成的平面)与主截面重合,这时 o 主平面和 e 主平面重合, 它们共同的主平面则是主截面.

o 光和 e 光都是线偏光, o 光的光矢量与 o 主平面垂直, 因而总是与光轴垂直; e 光的矢量在 e 主平面内, 因而 e 光与光轴的夹角就随光线传播方向的不同而改变.

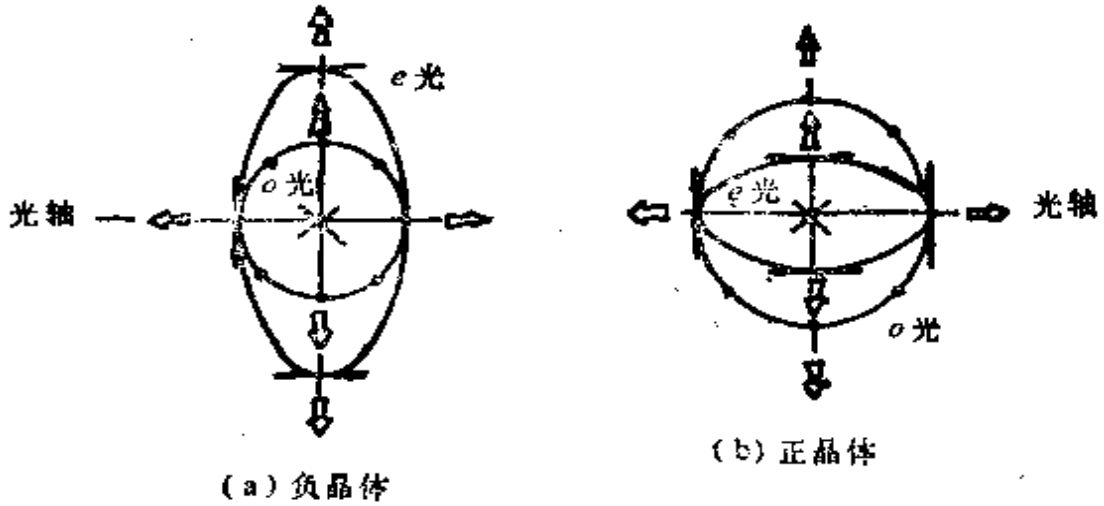
o 光在单轴晶体内沿各个方向传播的速度相同. 亦即对于 o 光, 晶体的折射率 n_o 是个常数. e 光沿各个方向传播的速度不同, 其中只有沿光轴方向的传播速度与 o 光相同, 因此不能简单地用一个折射率来表征 e 光的性质. 常把真空光速与 e 光沿垂直于光轴方向传播的速度之比称为 e 光的主折射率 n_e. 显然 n_e 反映 e 光在特定方向的传播速度, 对于一定晶体来说它也是个常数, 但要特别注意, 它不具有普通折射率的含义. n_o 和 n_e 称为晶体的主折射率. $n_e > n_o$ 的晶体称为负晶体, 而 $n_e < n_o$ 的晶体称为正晶体.

设晶体中有一点光源,考察在 $t=0$ 发出的光经一段时间后光波的传播状态. 由于 o 光在各个方向的传播速度相同, 因此不难想象, o 光的波面是个球面. 对于 e 光, 由于沿光轴传播速度与 o 光相同,因此 e 光的波面必然在光轴上与 o 光的球面波面相切. 在负晶体中, e 光在垂直于光轴方向的传播速度最快,因此, e 光的波面是以光轴为短轴的旋转椭球(图 5.2(a)),在正晶体中 e 光的波面是以光轴为长轴的旋转椭球(图 5.2(b)). 搞清楚 o 光和 e 光在单轴晶体中传播时的这些特点, 就可以利用波面作图法来研究光线进入晶体后, o 光和 e 光的传播状况.

2) 实例

在实际应用中常用的晶体, 其光轴与晶面平行或垂直, 且平行入射光垂直地入射到晶面上(图 5.3). 以负晶体为例. 图 5.3(a)中, 光轴垂直于晶体表面并平行于入射面, 此时,光沿光轴传

播，o光和e光非但不分开，且传播速度相同，因而不发生双折



(a) 负晶体　　(b) 正晶体

图 5.2　晶体中的波面

射．图5.3(b)中光轴平行于晶体表面且与入射面垂直．此时，

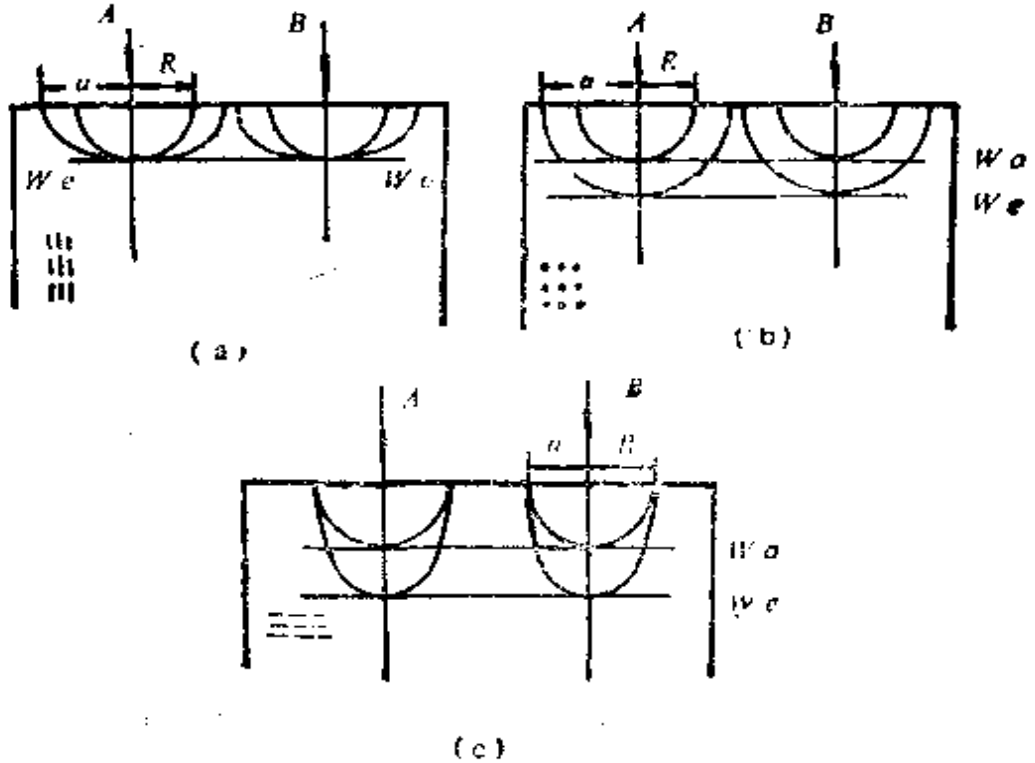


图 5.3　实例

光轴就是e光旋转椭球面的转轴，旋转椭球与入射面的交线是圆，而o光波面在入射面上也是圆．由于两个主折射率不同，

$n_o > n_e$，因此，e 光圆的半径 a 等于椭圆的半长轴，且大于 o 光波面的半径 R. 这种情况下，o 光和 e 光虽然在同一方向传播，但它们的速度不同，所以两个波面 W_o 和 W_e 并不重合，当它们到达同一位置时，两者之间有一定的位相差. 图 5.3(c) 中光轴平行于晶面，且平行于入射面. 此时，e 光波面与入射面的交线是椭圆，其半短轴 a 等于 o 光波面的半径 R. 在光的传播方向上，e 光比 o 光快，因此，虽然 e 光和 o 光不分开，但两个波面 W_o 和 W_e 不重合，在同一位置上它们之间也有一定位相差. 在图 5.3 (b) 和 (c) 两种情况下，e 光和 o 光虽不分开，但仍有双折射发生.

3) 晶体光学器件

双折射的重要应用之一是制作偏振器. 其原理是：o 光和 e 光是线偏光，因此只要能将它们分开，便能获得完全线偏光；o 光和 e 光在单晶内传播速度(除光轴方向外)不同，利用它们的不同折射规律，便可以将它们分开. 按照分开 o 光和 e 光的方法的不同，可制作出不同类型的偏振器. 其中最常用的是渥拉斯顿棱镜和尼科尔棱镜. 对于每种偏振器，要弄清楚它们是如何将 o 光和 e 光分开. 如渥氏棱镜由两块光轴相互垂直的直角棱镜构成（图 5.4），自然光垂直入射到 AB 表面，根据图 5.3(c)，o 光和 e 光沿相同方向在第一块棱镜中传播，但速度不同. 由于第二块棱镜的光轴与第一块的光轴垂直，因此在第一块中的 o 光 (e光)，在第二块中变为 e 光 (o 光)，两束光在界面 AD 上分别以 n_o/n_e 的相对折射率发生折射，两束光的传播方向不同，在出射面 DC 上将再次发生折射，从而使两个振动方向相互垂直的线偏光以 φ 角度分开，其中

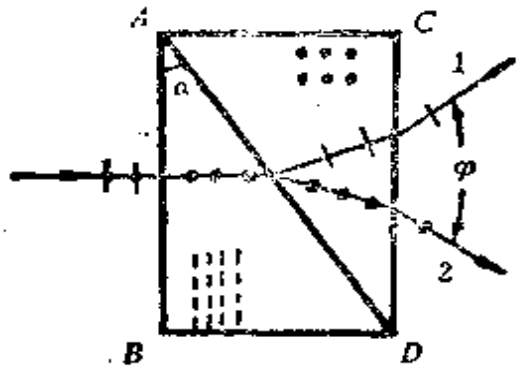


图 5.4 渥拉斯顿棱镜

$$\varphi = 2\arcsin[(n_o - n_e)\,\mathrm{tg}\alpha] \tag{5.8}$$

应强调指出，e 光一般不遵从折射定律，但在 e 光的传播方向垂直于光轴的这种特殊情况下，e 光也遵从折射定律．这点要记住．

波晶片是双折射的另一重要应用．其工作原理可由图 5.3(c) 来说明．晶体的光轴与晶面平行，当一束平行光正入射时，分解成 o 光和 e 光．它们的传播方向相同．但由于速度不同，因此经厚度为 d 的波晶片之后，两者有一定的相位差．设入射光是线偏光，进入晶体后即分开为 o 光和 e 光，两者的振动方向相互垂直且 e 光的光矢量在光轴方向上．习惯上称负晶体的光轴为快轴，因为光矢量在这个轴上的线偏光传播速度较快，而 o 光矢量方向则为慢轴．对正晶体而言，光轴为慢轴，而另一垂直振动方向为快轴．o 光和 e 光在入射晶面上位相相同，在出射晶面上的位相比入射晶面处分别迟后了 $\varphi_o=\frac{2\pi}{\lambda}n_o d$ 和 $\varphi_e=\frac{2\pi}{\lambda}n_e d$（$\lambda$ 为真空波长），因此，o 光比 e 光多延迟的位相为

$$\delta=\varphi_e-\varphi_o=\frac{2\pi}{\lambda}(n_e-n_o)d=\frac{2\pi}{\lambda}\Delta,\quad \Delta=(n_e-n_o)d. \tag{5.9}$$

这种能使光矢量互相垂直的两支线偏光产生相移的晶片，称为波片或移相片．这样两个振动方向相互垂直且有 δ 位相差的线偏光，在出射界面处迭加的结果一般应为椭圆偏光，其椭圆形状、方位和旋转方向视 δ 值而定．有几种特殊的波片．1/4 波片产生的位相差 $\delta=\left(2k+\frac{1}{2}\right)\pi$，$k$ 为整数．当入射的线偏光与晶体快慢轴成 $\pm\pi/4$ 时，通过 1/4 波片将变为圆偏光．1/2 波片产生 $(2k+1)\pi$ 的位相差．线偏光通过 1/2 波片之后仍为线偏光，但光矢量方向改变了（图 5.5）．圆偏光通过 1/2 波片后仍为圆偏光，但旋转方向改变了．全波片引进了 $2k\pi$ 的位相差．

应注意，所谓 1/4 波片、1/2 波片和全波片均是对某特定波长而言的．例如，对某波长来说的全波长晶片，对另一波长的光则不再是全波片了．

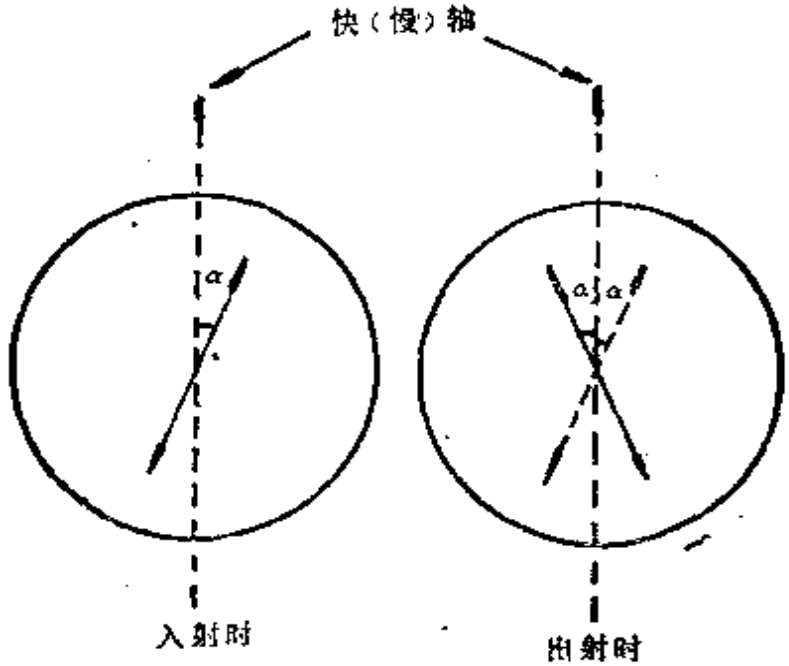


图 5.5　线偏光通过半波片后光矢量的转动

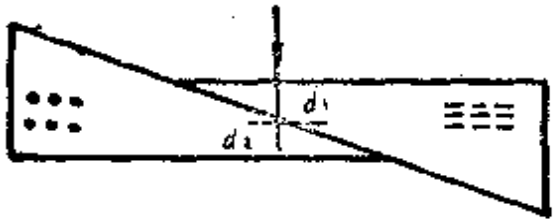


图 5.6　巴比涅补偿器

晶片只能产生固定的位相差．利用双折射制成的补偿器，可以连续产生不同的位相差．图 5.6 为巴比涅补偿器．其光程差 δ 为

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda}(n_e - n_o)(d_1 - d_2)\,. \tag{5.16}$$

5.4　各种偏振态的判别法

1）1/4 波片的作用

各种偏振光经过 1/4 波片后偏振状态的变化如表 5.1 所示．

2）偏振光的判别法

利用图 5.7 的装置，可以通过实验检验光的偏振状态．检验方法如表 5.2 所示．

注意，在检验部分偏光和椭圆偏光的第二步时，必须使 λ/4 波长的快（慢）轴与椭圆偏光的长轴一致，才能使椭圆偏光经过 1/4 波片之后变成线偏光，然后才有可能通过改变偏振片 II 的透

光轴加以检验.

表 5.1 光经1/4波片后偏振状态的变化*

入射光	1/4 波片的位置	出射光
线偏光	快轴或慢轴与偏振方向一致	线偏光
	快轴或慢轴与偏振方向成 $\pi/4$ 角	圆偏光
	其他位置	椭圆偏光
圆偏光	任何位置	线偏光
椭圆偏光	快轴或慢轴与椭圆主轴一致 其他位置	线偏光 椭圆偏光

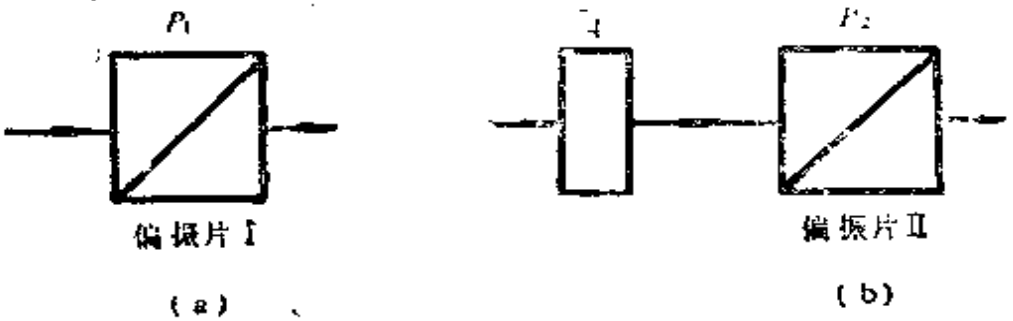


图 5.7 偏光的检验

表 5.2 各种偏振状态的检验*

第一步	令入射光通过偏振片 I，改变偏振片的透光轴方向 P_1，观察透射光强度的变化 [图 5.7(a)]				
现象	有消光	强度无变化		强度有变化，但无消光	
结论	线偏光	自然光或圆偏光		部分偏光或椭圆偏光	
第二步		①令入射光依次通过 1/4 波片和偏振片 II，改变偏振片 II 的透光方向 P_2，观察透光强度的变化 [图5.7(b)]。		②同①，只是 1/4 波片的快轴或慢轴必须与第一步中偏振片 I 产生的强度极大或极小的透光轴方向重合	
现象		有消光	无消光	有消光	无消光
结论		圆偏光	自然光	椭圆偏光	部分偏光

例 3 试设计一种产生椭圆偏振光的装置，使其椭圆长短轴的长度比为 3:1，且长轴和短轴分别在 x 和 y 方向上.

解 如图 5.8(a)所示，当自然光通过偏振器 P 之后变成为线

* 赵凯华，钟锡华，《光学》，北京大学出版社，1984。

偏光，设 P 的透光方向与水平 x 轴成 α 角，且满足 $\mathrm{ctg}\alpha=3$（图 5.8(b)，线偏光随后入射到 1/4 波片，波片的光轴在 x 轴方向上，由于 1/4 波片作用，线偏光将变成椭圆偏光，且其长轴与短轴长度之比为3:1.

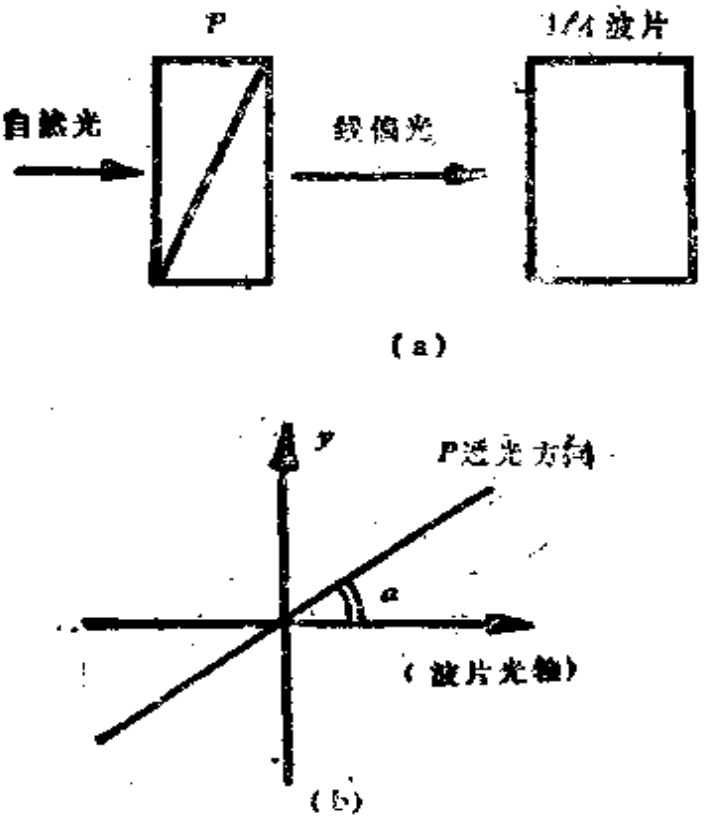


图 5.8 例3的图示

例 4 一束部分椭圆偏振光沿 z 方向传播，通过一个线起偏器．当起偏器透光轴沿 x 方向时，透射强最大度，其值为 $1.5I_0$；当透光轴沿 y 方向时透射强度最小，其值为 I_0．a) 当透光轴与 x 轴成 θ 角时透射强度是多少？b) 使原来的光束先通过一个 1/4 波片然后再通过线起偏器，1/4 波片的轴沿 x 及 y 轴．现在发现，当起偏器透光轴与 x 轴成 30° 角时，透过两个装置的光强度最大，求光强的最大值，并确定入射强度中非偏振的成份有多少？

解 a) 设通过线起偏器后光束中非偏振成份沿 x、y 轴的强度为 I_n，椭圆偏振部分沿 x 和 y 轴的强度分别为 I_{ex} 和 I_{ey}，则

$$1.5I_0=I_n+I_{ex},$$

$$I_0=I_n+I_{ey};$$

在任何角度 θ，非偏振成份始终是 I_n，而偏振部分（电场振幅）为

$$E_\theta=E_x\cos\theta+E_y\sin\theta$$

因为 x，y 是椭圆的主轴，因此，E_x 和 E_y 的位相差为 $\pi/2$，且它们是非相干的，故有

$$I_\theta(\theta)=I_{ex}\cos^2\theta+I_{ey}\sin^2\theta$$

$$I(\theta) = I_e(\theta) + I_u = (I_{ex} + I_u)\cos^2\theta + (I_{ey} + I_u)\sin^2\theta$$
$$= 1.5I_0\cos^2\theta + I_0\sin^2\theta$$

b) 通过 1/4 波片使 x 分量的位相对于 y 分量移动 $\pi/2$，椭圆偏振光变为线偏振光，于是

$$\frac{\sqrt{I_{ex}}}{\sqrt{I_{ey}}} = \mathrm{tg}30^\circ = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

即
$$I_{ey} = \frac{1}{3} I_{ex}.$$

由上面方程组

$$1.5I_0 = I_u + I_{ex}, \quad I_0 = I_u + \frac{1}{3} I_{ex}$$

得到 $I_{ex} = 0.75I_0$，$I_u = 0.75I_0$. 在 $\theta = 30^\circ$ 处的最大强度为 $I = I_{ex} + I_{ey} + I_u = 1.75I_0$，非偏振的入射光强度为 $2I_u = 1.5_0I$. 总光强为 $1.5I_0 + I_0 = 2.5I_0$，因此，入射光束中非偏振部分强度占总光强之比为 0.60.

例 5 考虑一个改进的杨氏双缝装置(图5.9). Q 是一个波长为 λ 的单色点光源，S_1 是一个开有一长狭缝的屏，S_2 是开有

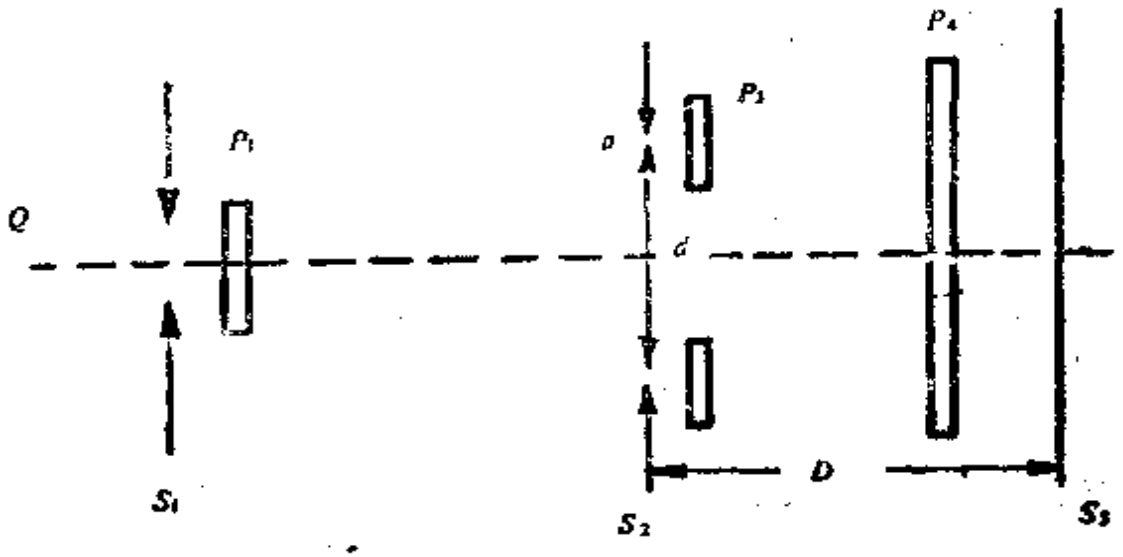


图 5.9 例5的图示

相距为 d 的两缝的屏，缝宽为 a，$d \gg a$. P_1，P_2，P_3 和 P_4 都是偏振滤光板. 对于下列几种装置，描述并简要地解释 S_3 上的强度

图样. a) 所有的偏振片移去(推导出 S_3 上强度分布的公式); b) P_1 移开, P_2 与 P_3 偏振方向相互垂直,而 P_4 的偏振方向与 P_2 成 45° 角; c)在 b)中将 P_4 移去; d) P_1 与 P_2 偏振方向成 45° 角, P_2 和 P_3 仍然正交, P_4 垂直于 P_1.

解 a)在 S_3 上的强度分布是由 S_1 产生的单缝衍射分布和由 S_2 产生的双缝干涉分布的乘积. 前者可用

$$\int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} e^{ikx\sin\theta}\,dx = \frac{2\sin\left(\frac{ka}{2}\sin\theta\right)}{k\sin\theta}$$

描写, 当 a 很小时, 衍射花样分布得很宽. 双缝干涉可用

$$e^{ikd\sin\theta/2} + e^{-ikd\sin\theta/2} = 2\cos\left(\frac{kd}{2}\sin\theta\right)$$

描述. 所以, 在 S_3 上的强度分布为

$$I(\theta) \propto \cos^2\left(\frac{kd}{2}\sin\theta\right)\frac{\sin^2\left(\frac{ka}{2}\sin\theta\right)}{\sin^2\theta}$$

b) S_3 上只出现宽的单缝衍射图样, 其强度是双缝各自衍射强度的迭加.

c)与(b)的分布相同, 但条纹亮度增大.

d) 设经过偏振片 P_1 后光的偏振方向为 ↑, 经过 P_2 和 P_3 后偏振方向则向左或向右旋转 $\frac{\pi}{4}$, 再经过 P_4 后偏振方向则分别变为←和→, 因此, S_3 上出现了 a) 的强度分布, 不同之处是双缝干涉的极大和极小位置互换.

例 6 用圆偏振光照射一双狭缝的屏,双缝宽度相等、间距为 L(图 5.10). 厚度为 d 的双折射薄片放在其中一条狭缝上, 并使 o 光振动方向平行狭缝, e 光振动方向垂直于狭缝. 观察屏与双狭缝屏的距离为 D, 且 $D \gg L$, 假设两狭缝其中之一被挡住时, 达到观察屏的总光强为 I_0(衍射效应忽略不计), 当两狭缝都打开时, 问观察屏上的干涉图样如何? (测量所有偏振总和的强度).

解 将来自 S_1、S_2 的光分解成两个相互垂直分量，它们各自在屏上产生干涉条纹，总的光强是这两套干涉条纹的强度之和. 经双折射薄片之后，S_1 光束的 o 光分量相对于 S_2 光束引进附加的光程差为

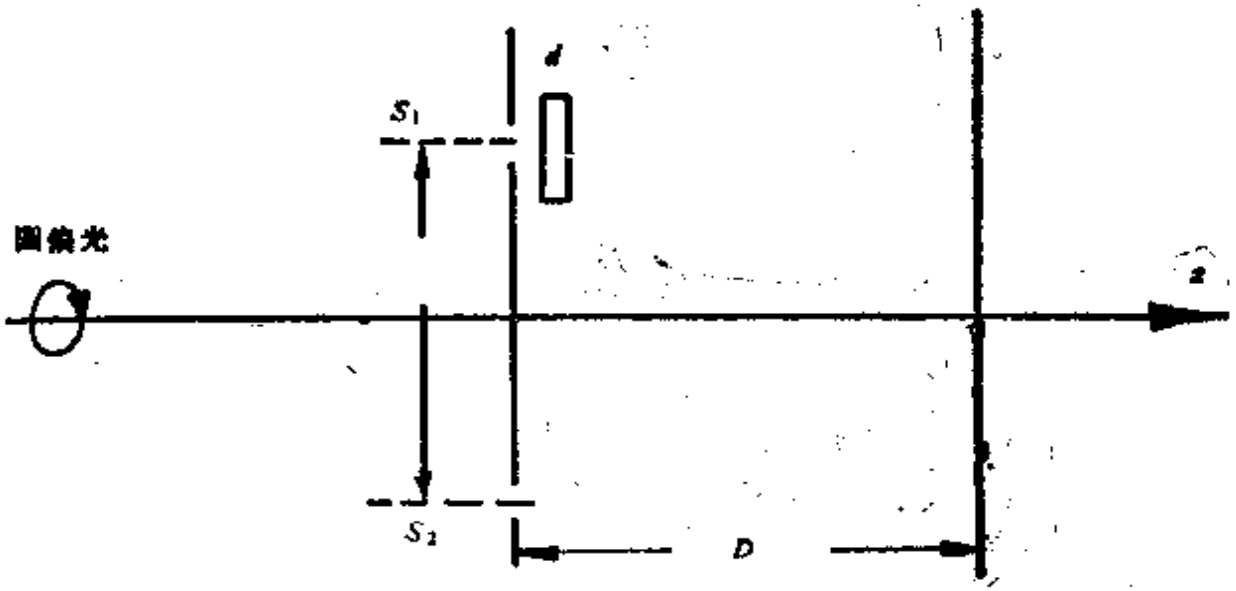


图 5.10 例6的图示

$$\Delta_o \approx (n_o - 1)d$$

而对于 e 光，则引进附加光程差 Δ_e 为

$$\Delta_e (n_e - 1)d$$

显然，只有当 $(n_o - n_e)d = j\lambda$ 时（j 为整数），两个垂直分量才有能同时满足相干相长或相干相消，这时两套干涉条纹正好重迭，屏上干涉场的可见度为1. 当 $(n_e + n_o)d = \left(j + \frac{1}{2}\right)\lambda$ 时，两套干涉条纹明暗重迭，干涉场的可见度为零. 在其它情况，干涉条纹可见度介于 1 和零之间.

事实上，当双折射薄片为全波片时，入射的圆偏光状态不变，因此来自 S_1 和 S_2 的光束在屏的偏振状态相同，形成相长的干涉条纹；而当波晶片为 1/2 波片时，左(右)圆偏光将变为右(左)圆偏光，它与 S_2 光束的偏振状态正交，因此在屏上形成相消干涉，条纹消失. 从这个角度可得到与前面一样的结果.

5.5 电光效应和磁光效应

1) 电光效应

在强电场作用下，本来是各向同性的介质产生双折射效应，或本来是双折射的晶体，其双折射性质也发生了变化，此为电光效应．下面介绍两种电光效应．

i) *普克尔效应或一级电光效应* 如图 5.11 所示，KDP 单轴晶体的光轴为 z，当光沿 z 轴传播不会发生双折射．若在轴向加上强电场，将会发现 z 轴不再是光轴，当光矢量平行 x' 轴时，传播速度为 v'，相应的主折射率为 n'；当光矢量平行于 y' 轴，传播速度为 v''，相应的主折射率为 n''，$(n'-n'')$ 称为感生折射率，它与电场强度 E 成正比，即

$$n'-n''=n_o^3\gamma E \tag{5.11}$$

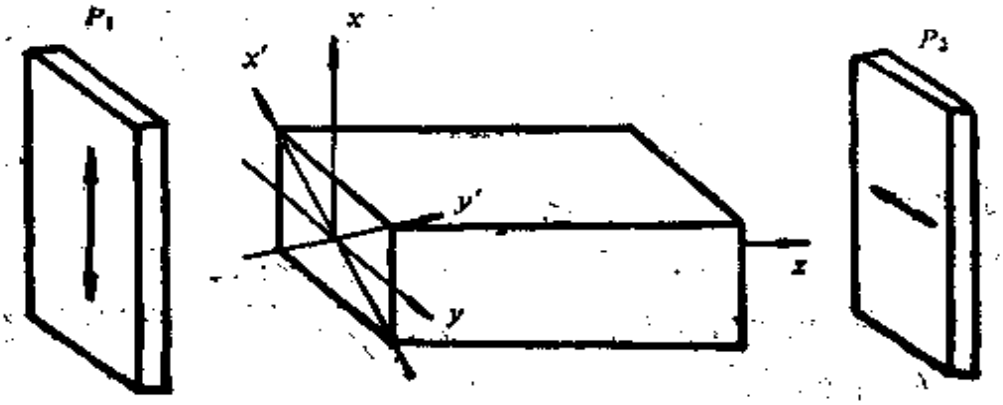


图 5.11 KDP 晶体的普克尔效应

式中 n_o 为 KDP 晶体的 o 光折射率，γ 称为电光系数．经长度为 l 的晶体后，上述两个振动方向的光将有一个位相差 δ

$$\delta=\frac{2\pi}{\lambda}(n'-n'')l=\frac{2\pi}{\lambda}n_o^3\gamma lE=\frac{2\pi}{\lambda}n_o^3\gamma V,\quad E=\frac{V}{l} \tag{5.12}$$

由于在外场作用下感生折射率差与电场 E 的一次方成比例，故又称之为一级电光效应．不同晶体的电光系数 γ 不相同，γ 是反映材料电光效应性能的特征量．有时也采用所谓半波电压来替代 γ，

此电压是指使 $\delta=\pi$ 所需的电压，显然 $V_{\lambda/2}$ 与 γ 成反比.

图 5.11 装置中，外电场方向与光的传播方向平行，称为纵向电光效应. 图 5.12 装置中，外电场仍在原光轴 z 方向上，但与光的传播方向垂直，故称为横向电光效应，当有电场存在时，两个主振动方向是 z 轴和 y' 轴，经厚度为 l 的晶体后引进位相差 δ，即

$$\delta=\frac{2\pi}{\lambda}n_o^3\gamma'\left(\frac{l}{h}\right)V \tag{5.13}$$

由于增加了因子 (l/h)，有可能使之大于 1，从而降低半波电压.

ii) 克尔效应或二级电光效应　某些液体如硝基苯，在电场作用下，感生折射率差 Δn 与电场强度的平方成比例，称为克尔效应. 其表达式为

$$\Delta n=K\lambda E^2 \tag{5.14}$$

式中 K 称为克尔系数.

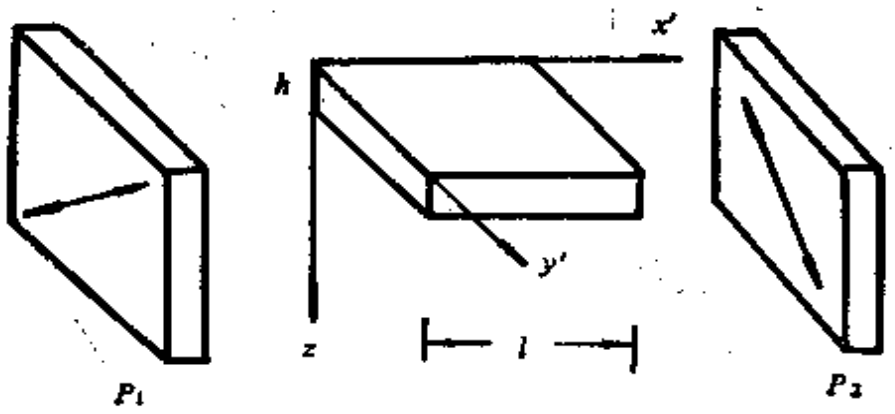


图 5.12　KDP 晶体的横向电光效应

电光效应在激光技术中得到广泛的应用，如制作高灵敏度的光开关，对光实行调制等.

2) 磁光效应

一定波长的线偏光通过某种旋光物质（长度为 l），光矢量会转过某个角度 θ，且有

$$\theta=\alpha l \tag{5.15}$$

式中 α 称为该物质的旋光本领. 这便是旋光现象. 旋光本领 α 是波长的函数，称为旋光色散.

在强磁场的作用下．本来不具有旋光性的物质也产生了旋光性，这种现象称为磁致旋光效应或法拉第效应．光矢量转过的角度 θ 与磁感应强度 B 成正比

$$\theta = VBl \tag{5.16}$$

式中 l 是物质长度；V 是物质的特性常数，叫维尔德常数．

磁致旋光的方向与磁场方向有关，与光的传播方向无关．但物质的固有旋光却与光的传播有关．磁光效应广泛应用于科学技术中，利用旋光方向与光的传播方向无关的特性可以制作单通光闸．利用 B 正比于电流，可按式(5.16)通过改变电流来控制光矢量的转动，这就是诸如量糖计等实现自动测量的工作原理．

例 7 波长为 5000 Å 的线偏光沿着 z 方向传播，其电矢量的振动方向与 x 轴成 45° 角，然后通过一克尔盒，盒内介质 $n_x - n_y = KE^2$，这里 n_x，n_y 分别为相对于 x，y 方向上的折射率，E 是外加电场在 x 方向上的电场强度，盒的长度是 1cm，$K = 2.5 \times 10^{-6}$ 米²/伏特²．a) 如果线偏光通过克尔盒后再通过一检偏器，检偏器的偏振面与入射光的偏振面垂直，计算当透射光强为最大值时外加电场 E 的最小值．假设克尔盒上所加电场引起的折射效应可以忽略不计；b) 当电场强度平方值 E^2 为 a) 中的一半时，经过克尔盒后，光的偏振状态如何？c) 如图 5.13 所示，若仅在克尔盒的上半部施加外电场，且电场仅对 n_x 有影响，而不影响 n_y，在狭缝与屏之间不放置检偏器，讨论当 E^2 变化时，在狭缝后远距离处的干涉图样．

解 a) 线偏光通过克尔盒后分解为两束振幅相等、振动方向相垂直的线偏光，其位相差 δ 为

$$\delta = \frac{2\pi KE^2 l}{\lambda}.$$

当 $\delta = (2j+1)\pi$ (j 为整数) 时，入射的偏振光通过克尔盒后，偏振方向转过 $\pi/2$，此时透过检偏器的光强最大．取 $j = 0$，可求得所需的最小电场强度值，即

$$E^2 = (E^2)_{min} = \frac{\lambda}{2Kl} = 10\ (\text{伏}^2/\text{米}^2)$$

$E_{min} \approx 3.2$ 伏/米，　E_{min} 为半波电场强度.

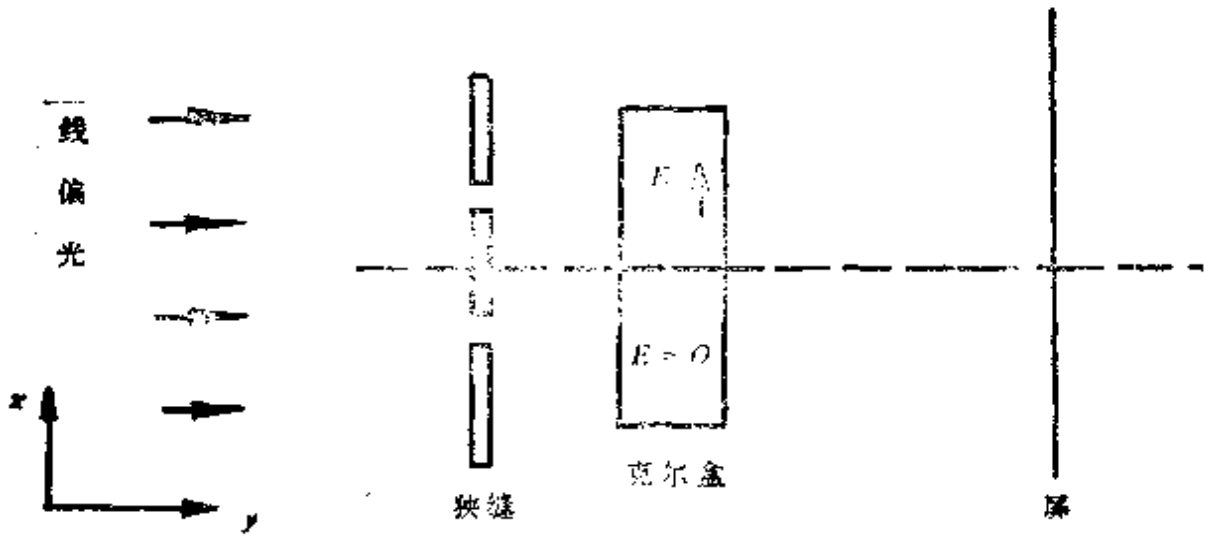


图 5.13　例7的图示

b) 当 $E^2 = \frac{1}{2}E^2_{min}$ 时，两束振动方向相垂直的线偏光之间位相差为 $\pi/2$，又因两束光的振幅相等，因而合成圆偏振光.

c) 若仅在克尔盒上半部加外电场，则由上狭缝透射出的光会分解为两个垂直方向上的线偏光，而下狭缝的透射光的偏振状态不变.随着电场强度的变化，上狭缝透射光的两垂直分量之间的位相差不断变化，合成之后的光偏振态也随之变化. 当 $\delta = (2j+1)\pi$ 时，合成后仍为线偏光，但其振动方向与入射光振动方向垂直，因而两狭缝的透射光不发生干涉，屏上呈一片均匀照明. 当 $\delta = 2j\pi$ 时，上狭缝的透射光的偏振态不变，屏上干涉场可见度为 1. 在其它情况下，两束光可以发生干涉，但条纹可见度下降.

5.6　偏光干涉

偏振光的干涉现象有着许多的实际应用. 例如，可用于测量材料中的应力分布等.

1) 线偏光干涉的强度分布

如图 5.14 所示，在两个偏振片之间放置一块晶片 C，其光轴平行于晶面. 假定两偏振片的透光轴 N_1 和 N_2 与晶片光轴(设为 x 轴)夹角分别为 θ 和 α，由 N_1 出射的线偏光振幅为 A_1. 在进入晶片之后分成为 o 光和 e 光，它们的光矢量分别在 y 轴和 x 轴上. 其振幅分别为

$$A_o = A_1\sin\theta, \quad A_e = A_1\cos\theta$$

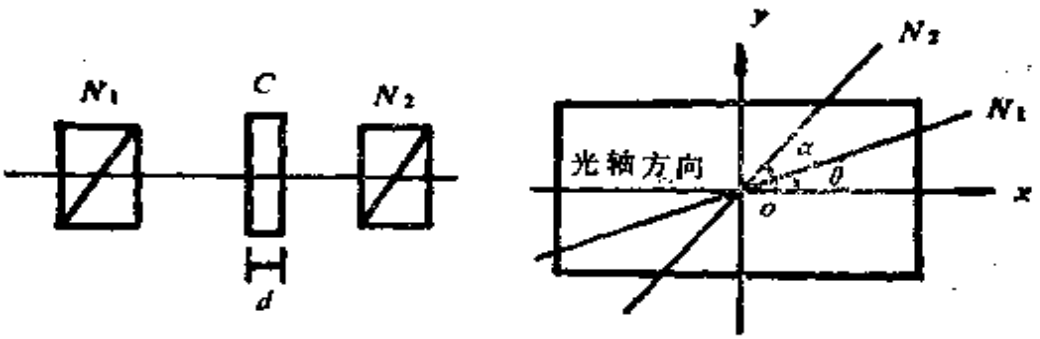


图 5.14 线偏光的干涉

在入射面处，可以认为 o 光和 e 光具有相同的位相，但在出射面处，两者之间将引进一个与晶片厚度 d 有关的位相差 $\Delta\varphi$. 离开晶片后，o 光和 e 光迭加将成为椭圆偏光. 但椭圆偏光仍可看作是两束振动方向相互垂直、传播方向一致，有 $\Delta\varphi$ 位相差的线偏光的迭加，当这两束偏振光入射到偏振片 N_2 时，由于只有光矢量在透光轴 N_2 上的分量才可能透射出去，因此透射光中这两个线偏光的贡献分别为

$$A_{2o} = A_o\sin\alpha = A_1, \quad A_{2e} = A_e\cos\alpha = A_1\cos\theta\cos\alpha.$$

这两个分量的振动方向相同(都沿 N_2 方向)，且同频率、同方向，但有 $\Delta\varphi$ 位相差. 它们是相干光，相干迭加必然产生干涉，合振幅 A 不仅与 A_{2o} 和 A_{2e} 有关，且取决于 $\Delta\varphi$，即

$$\begin{aligned} A^2 &= A_{2o}^2 + A_{2e}^2 + 2A_{2o}A_{2e}\cos\Delta\varphi \\ &= A_1^2\left[\cos^2(\alpha-\theta) - \sin2\theta\sin2\alpha\sin^2\frac{\Delta\varphi}{2}\right] \end{aligned} \qquad (5.17)$$

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda}(n_o - n_e)d$$

可见，除 A_1 外透射光强还与 α, θ, λ 和 $(n_o - n_e)d$ 等诸因素有关，改变任一因素都会引起透射光强的变化．例如，转动三个元件中的任一个，透射光强都会变化．若晶片 C 的厚度不均匀，即 $d(x, y)$，那么在单色平行光入射下，在观察屏上将会看到干涉条纹，同一条纹对应 d 相同的空间轨迹．

2) 实例

当两偏振片平行 $(\alpha = \theta)$ 或正交 $(\alpha - \theta = \pm\pi/2)$ 时，透射光强分别为

$$\left.\begin{aligned} I_{\parallel} &= A_1^2\left(1 - \sin^2 2\theta \sin^2\frac{\Delta\varphi}{2}\right), \quad \alpha = \theta; \\ I_{\perp} &= A_1^2\left(\sin^2 2\theta \sin^2\frac{\Delta\varphi}{2}\right), \quad \alpha - \theta = \pm\frac{\pi}{2}. \end{aligned}\right\} \tag{5.18}$$

由此可见，$I = I_{\parallel} + I_{\perp}$ = 常数，即这两种特殊状态下透射光强是互补的．

在单色光入射时，转动晶片的光轴．即改变 θ 角．在 $\theta = 0, \frac{\pi}{2}, \pi, \frac{3}{2}\pi$ 时，$I_{\parallel}$ 最强而 $I_{\perp}$ 最弱；在 $\theta = \frac{\pi}{4}, \frac{3}{4}\pi, \frac{5}{4}\pi, \frac{\pi}{4}$ 时，$I_{\parallel}$ 最弱而 $I_{\perp}$ 最强．

3) 白光干涉

在白光入射的场合，由于 $\Delta\varphi$ 与波长 λ 有关，因此就 (5.18) 式而言，在一定 θ 下，设对于波长 λ_1，满足 $\sin\frac{\Delta\varphi}{2} = 0$，于是该波长的透射光 $I_{\parallel}$ 最大，而 $I_{\perp}$ 最小，亦即在正交状态下波长为 λ_1 的光不透射，于是透过的光不再是白色，而是彩色．白光中某些波长的光强在两偏振片正交时可能不同程度的加强，这些波长在两偏振片平行时就相应地减弱到同样的程度，且总是符合 $I_{\parallel} + I_{\perp}$ = 常数的条件．换句话说，正交时出现的混合色与平行时出现的混合色互补，称它们为互补色．当然对于给定晶片，若转动偏振

片(即改变 θ)，透射光的强度也会随之改变，但色彩不变.

偏振光干涉时出现彩色的现象，叫做显色偏振或色偏振. 它是鉴定双折射现象的极其灵敏的方法.

光测弹性的方法是基于偏光干涉的现象. 若各向同性的材料(如玻璃或塑料)，因退火不好在其内部产生应力，会在不同程度上出现双折射现象，即 $n_o - n_e \neq 0$，用这种材料替代晶片 C，将会产生偏振的干涉花样，它能有效地反映材料内部的应力分布，应力越集中的地方，各向异性越强，干涉条纹越细密.

例 9 在两个起偏器 N_1 和 N_2 间插入波晶片 C，用单色光入射. a) 当 C 为 1/4 波片，且其光轴与 N_1 成 45° 角，转动 N_2 时输出强度如何变化？为什么？ b) 若 C 为 1/2 波片，光轴平行于 N_1，问 N_2 转动到什么位置时，输出光强最大？在什么位置时光强最小？ c) 若移掉 N_2，当 C 为 1/2 波片时，输出光强有何变化？当 C 为 1/4 波片，转动 C 时输出光强又如何变化？

解 a) 进入波晶片 C 的线偏光分解成振幅相等的 o 光和 e 光，经 1/4 波片后，合成为圆偏光，输出光是此圆偏光投影到 N_2 透光轴上的部分，它不随 N_2 的位置改变.

b) 从 C 输出的是线偏光，其振动方向在 N_1 方向上，当 $N_2 \parallel N_1$ 时输出最大，当 $N_2 \perp N_1$ 时输出为零.

c) 因无检偏器 N_2，观察不到偏振状态的变化，故输出光强不变.

第二篇　量子光学

郭光灿　编著

1 现代光学基础

1.1 光的吸收、色散和散射

1) 光的吸收

一般地说，当一束光穿过介质，其强度将减少. 从微观角度看，光强度的减少基于两个物理过程，一是光能转换为介质原子的内能，二是光束因被介质散射，偏离原来的传播方向，致使光强减少. 从宏观上看，把光的强度的减少统称为吸收. 吸收现象遵从朗伯定律

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \tag{1.1}$$

式中 $I(x)$ 和 I_0 分别为 x 和 $x=0$ 处的光强，α 为吸收系数，它因物质不同而异. 可见光强随介质厚度增加而减弱. 应当指出，若 α 与光的强度有关，称为非线性吸收现象，它将遵从另外一些规律. 换句话说，朗伯定律仅适用于线性吸收，即 α 与光强无关. 若 α 与光的波长 λ 无关，则称为普遍吸收；若 α 与 λ 有关，则称为选择吸收. 若对于某波长为 λ_0 的光，$\alpha(\lambda_0)=0$，则该介质对 λ_0 的光是透明的. 不同介质所选择吸收的波长不同，因此通过测量物质的吸收波长，可以判断物质的组分，这便是吸收光谱的基本原理.

在稀溶液中，溶液的吸收系数与浓度 C 成正比，因此吸收现象遵从比尔定律

$$I = I_0 e^{-ACL} \tag{1.2}$$

式中 L 是光通过溶液的长度，A 是与浓度 C 无关的比例常数. 用上式可以测量溶液的浓度. 上式仅适用于稀溶液场合，否则 $\alpha = AC$ 将不成立，但朗伯定律〔(1.1)式〕在比尔定律不适用时仍然成立.

2) 光的散射

若介质的光学性质(用折射率 n 表征)在光波的波长尺度范围内呈现不均匀，那么透射过该介质的光线，将有部分会偏离原来几何直线的传播方向，成为散射光. 散射现象按照散射物的性质不同分为：悬浮质点的散射（如大气中的烟雾等)，分子散射，即由于分子热运动造成介质密度涨落，产生了光学的不均匀性.

当散射体的尺度比光的波长小，散射遵从瑞利定律，即散射光强与 λ^4 成反比的规律. 当散射颗粒较大时，散射遵从米—德拜理论，即散射光强与 λ 无关.

应用上述理论就能够定性地说明某些与散射有关的自然现象，如天空是蓝色，云是白色，日落和太阳升起时天边呈红色等.

散射光的偏振状态是：若入射光为自然光，则沿原方向传播的光仍为自然光，但在与之垂直的方向上的散射光则为线偏光，而在其他方向上的散射光则为部分偏光.

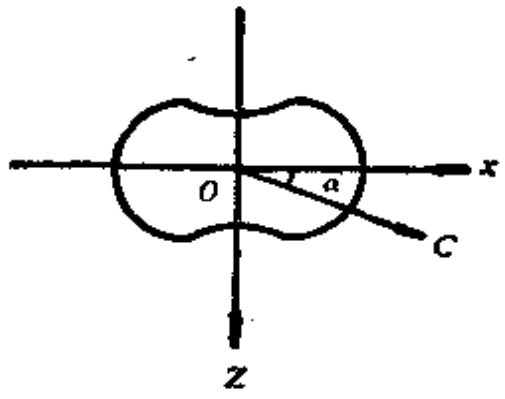


图 1.1 散射光的强度分布

散射的强度分布如图 1.1 所示. 设散射体的分子振动在 z 轴方向，光的传播方向为 Ox，且入射光为自然光 I_0，则在 Oc 方向(即角 α)上散射光的强度 I_α 为

$$I_\alpha = I_0(1+\cos^2\alpha) \qquad (1.3)$$

散射光强度以 Ox 为旋转对称轴.

3) 光的色散

介质的折射率 n 随波长 λ 而异的现象称为色散. 若 n 随 λ 的增加而单调下降，且在短波端下降率较大，这种色散叫做正常色散. 描述正常色散的科希经验公式为

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \qquad (1.4)$$

式中 A,B,C 是与物质有关的常数. 在物质相邻两个吸收线(带)

之间，色散遵从科希公式．但接近吸收带时，色散不再满足科希公式，称之为反常色散．在吸收带内，折射率因光极弱而难于测量．

1.2 热辐射

1) 基尔霍夫热辐射定律

任何温度的物体都会发出一定频谱分布的辐射，也会吸收它周围的辐射场．物体的发射本领$E_{\nu,T}$是指从物体表面单位面积发出的、频率在ν附近的单位频率间隔内的功率．吸收本领$A_{\nu,T}$描述物体吸收周围辐射场的能力．若$d\Phi_{\nu,T}$为频率在$\nu\sim\nu+d\nu$范围内照射到温度为T的物体表面单位面积上的辐射通量，而$d\Phi'_{\nu,T}$为物体所吸收的辐射通量，那么吸收本领可以定义为$A_{\nu,T}=d\Phi'_{\nu,T}/d\Phi_{\nu,T}$，显然物体的发射本领和吸收本领均是$\nu$和$T$的函数．

基尔霍夫定律：任何物体在同一温度下的发射本领$E_{\nu,T}$和吸收本领$A_{\nu,T}$的比值与物体的性质无关，而只是频率和温度的普适函数$f(\nu,T)$，即

$$E_{\nu,T}/A_{\nu,T}=f(\nu,T) \tag{1.5}$$

换句话说，物体的发射本领正比于吸收本领．

吸收本领与ν和T无关，且恒等于1的物体叫做绝对黑体(简称黑体)．设黑体的发射本领为$\varepsilon_{\nu,T}$则有$\varepsilon_{\nu,T}=f(\nu,T)$，即普适函数$f(\nu,T)$就是黑体的发射本领．显然，黑体是具有最大吸收(发射)本领的物体．当然，基尔霍夫定律并未给出$f(\nu,T)$的具体函数形式．

2) 黑体的经典辐射定律

实验上可以测量出黑体的发射本能即$f(\nu,T)$．但$f(\nu,T)$的解析表达式却是在物理学经历过一场重大革命之后才被正确确定的．历史上曾从不同的角度研究过黑体辐射，并获得了不同形式的结果．

斯特藩—玻尔兹曼定律：黑体的辐射通量$\Phi(T)$与绝对温度

T的四次方成正比，即

$$\Phi(T)=\sigma T^4,\ \sigma=5.67\times10^{-12}(\text{瓦/厘米}^2\cdot\text{开}^2) \tag{1.6}$$

式中 σ 为普适常数(斯特藩—玻尔兹曼常数)

黑体发射本领的维恩定律是

$$e_{\nu,T}=c\nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right)=\frac{c^5}{\lambda^5}f\left(\frac{c}{\lambda T}\right) \tag{1.7}$$

即维恩仅确定了 $f(\nu,T)$ 函数的宗量形式，并没有确定出 f 的函数表达式. 由上式得到维恩位移定律

$$T\lambda_m=b,\ b=0.288\text{ 厘米}\cdot\text{开} \tag{1.8}$$

式中 λ_m 为对应于在 T 温度时最大发射本能的波长，b 为普适常数，显然 λ_m 与 T 成反比. 这个公式很有实用价值，可以通过测量发射谱线的 λ_m 来确定物体的温度.

瑞利—金斯定律为

$$e_{\nu,T}=\frac{2\pi}{c^2}\nu^2kT=\frac{2\pi c}{\lambda^4}kT \tag{1.9}$$

这个函数在长波区域与实验相符，但在短波端却呈现出发散而失败. 历史上称之为"紫外灾难". 这个灾难的根源在于将经典统计的能量均分定律用来描述辐射场.

3) 普朗克辐射公式

普朗克假定，频率为 ν 的谐振子，其能量只是取值为能量子 $(h\nu)$ 的整数倍. 由此得出与实验相符的普朗克公式

$$e_{\nu,T}=2\pi hc^2\lambda^{-5}/(e^{h\nu/kT}-1) \tag{1.10}$$

式中 h 为普朗克常数 ($h=6.63\times10^{-34}$焦耳/秒).

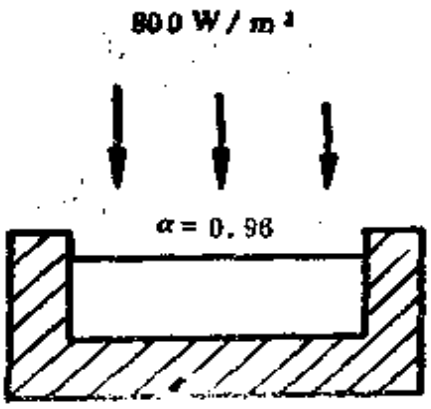


图 1.2 例1的图示

例 1 太阳能以800W/m²的辐射通量入射于一个作为水加热器的太阳电池平板中，设此平板对所有的波长吸收率为0.96，其它面是完全绝热的(图 1.2)，计算水温的最

大值. 如果吸收率下降 1/2，这对最终的温度有何影响?

解 由斯特藩—玻尔兹曼定律 $\alpha\Phi=\sigma T^4$，可以求得水温为

$$T_m=\sqrt[4]{\frac{\alpha\Phi}{\sigma}}\approx 341\,(\mathrm{K})$$

由于 $T\propto\alpha^{\frac{1}{4}}$，故当 $\alpha'=\frac{1}{2}\alpha$ 时

$$T'=\sqrt[4]{\frac{1}{2}}T_m=0.84T_m\approx 286.$$

1.3 光的波粒二象性

普朗克把产生电磁场的谐振子量子化，但电磁场本身仍然保留经典的概念. 爱因斯坦为解释光电效应，进一步将电磁场量子化.

1) 光电效应

当光照射到金属的表面，金属中有电子逸出，这种现象叫做光电效应. 光电效应中无法用经典电磁理论解释的主要实验结果有下述三点.

i) 光电子的最大初动能与入射光的强度无关，而只与入射光的频率有关，频率越高，光电子的动能越大. 按照经典理论，光的能量正比于振幅的平方，因此，对于任何频率的光，只要有足够大振幅(或光强度)，金属中电子便克服逸出功，且其动能正比光的强度. 这与实验结果矛盾.

ii) 入射光有一极限频率 ν_0，频率低于此极限频率的任何光，无论其强度如何，照射时间多长，都无法产生光电子. 这也是经典理论所无法理解的，因为电子获得的能量本来应与光强度和照射时间成比例.

iii) 无论照射光如何弱，只要其频率大于截止频率 ν_0，光电子的发射几乎是瞬时的，延迟时间不超过 10^{-9} 秒. 按经典理论，电子不可能在这样短的时间就能从光波面获得足够克服逸出功的

能量．据估算，用一个功率为 1 毫瓦的光源在 5 米远处照射一半径为 10^{-8} 米的圆形金属表面(设逸出功为 5 电子伏特)，大约要照射二十多个小时才有光电子发射．这与实验结果不符合．

2) 爱因斯坦光量子

爱因斯坦依据光电效应的实验事实提出光量子(即光子)的概念．光束是由光粒子构成的，即光的能量不是连续分布在空间，而是集中在光粒子上．这种光能量最小单位叫做光子．光子的能量 e、动量 P、质量 m 与其波长或频率的关系为

$$e=h\nu,\ P=\frac{h\nu}{c}=\frac{h}{\lambda},\ m=\frac{h\nu}{c^2} \qquad (1.11)$$

光子既是粒子又是波，光子的特征可用粒子性的物理量(e 和 P)和波动性的物理量 (ν,λ) 来描述．

在光电效应中，金属中的电子吸收了一个光子能量 $e=h\nu$，当 e 大于逸出功时便可产生电子发射．光量子的引入就可以完全解释光电效应的全部实验现象．

3) 康普顿效应

这个效应是光量子理论的重要实验证据．当光子($h\nu$)与电子碰撞时，被散射的光子频率减小，且与散射角 θ 有关(图 1.3)，这就是康普顿散射．由动量和能量守恒不难求出，散射光子波长的改变量 $\Delta\lambda$ 为，

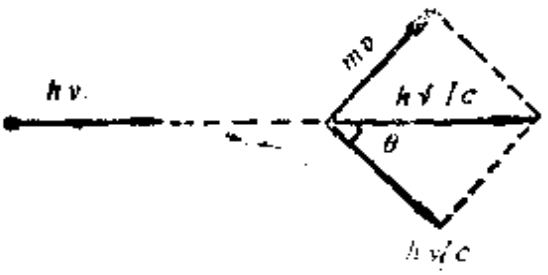


图 1.3 康普顿效应

$$\Delta\lambda=\frac{2h}{m_0c^2}\sin^2\frac{\theta}{2} \qquad (1.12)$$

式中 m_0 为碰撞前电子的静止质量．这与实验结果相符．

例 2 一右旋偏振光入射到一吸收板上，板用线垂直悬挂着．设光线射入板的下部．a) 如该束圆偏振光功率为1W，波长6200 Å，设所有光子均被吸收，求施于板上的力矩 τ_0 (用达因—厘米量纲)；b) 如果板改为镀银反射镜，则光会被反射回来，求力矩(用 τ_0 作单位)；c) 如果板是透明的半波片，光通过该板并不与任

何其它东西碰撞，求力矩 τ（仍用 τ_0 作单位）；d) 如果板仍是透明半波片，但镀上银，求此时的力矩.

解 a) 每个圆偏振光子携带有角动量 $\frac{h}{2\pi}$，如果它被板吸收，则吸收表面上将出现一扭力矩. 假定单位时间内板吸收 n 个光子，那么施于板上的力矩 τ_0 为

$$\tau_0 = n\frac{h}{2\pi} = \frac{nh\nu}{2\pi\nu}$$

式中 $nh\nu$ 为光功率 W，因此

$$\tau_0 = \frac{W}{2\pi\nu} \approx 3 \times 10^{-9} \text{（达因—厘米）}$$

b) 光子被反射后，右旋光子变为左旋光子，光子传播方向改变，但在空间中光子角动量方向不变，光束的总角动量不改变，因而板所受的力矩为零.

c) 此时光束通过半波片后，右旋光子变成左旋光子，总角动量改变为 $2\tau_0$，故力矩 $\tau = 2\tau_0$.

d) 通过半波片后，右旋变为左旋，反射一次后左旋又变成右旋，回来的光再次通过半波片，右旋又变成左旋，相当于b)的情况，光子的角动量不改变，板所受的力矩为零.

1.4 爱因斯坦辐射理论

爱因斯坦在研究光和原子相互作用时，唯象地提出，这种相互作用包含有三个过程，即自发辐射、受激辐射和受激吸收，并由此推导出普朗克公式.

1) 原子的能级图

有关原子结构和能级分布在原子物理教程中讨论，这里仅给出若干结论.

i) 原子的内能只能取些不连续的值，原子的这些能量状态称为能级，处于不同能级的原子具有不同的内能.

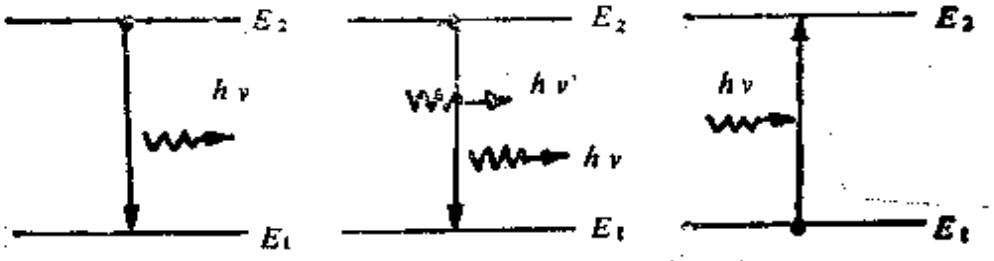
ii) 原子在不同能级之间跃迁，可以伴随着发射或吸收一个光子；这个光子的能量 $h\nu$ 恰好为两个能级的能量之差.

iii) 在热平衡时，原子按照玻尔兹曼分布律分布在各个能级上，能量越高的能级，存在其上的原子数越少；任意两能级 E_2 和 E_1 ($E_2>E_1$) 上原子数之比为

$$\frac{N_2}{N_1}=e^{-\frac{E_2-E_1}{kT}}<1 \tag{1.13}$$

2) 自发辐射、受激辐射和吸收

当原子处在高能级 E_2 上，在没有任何外来光子的作用下，原子会自动地跃迁到下级 E_1，并发射出一个频率为 $\nu=(E_2-E_1)/h$ 的光子 (图 1.4(a)). 这个过程叫做自发辐射. 应注意，辐射过程的这种自发性将导致被发射光子在特性上的随机性. 例如，自发辐射发生的时间、光子的初始位相、光子的传播方向和光子的振动方向等都是随机的，亦即不同原子的自发辐射光子之间，或同一原子不同时刻发射的光子之间都没有任何依赖关系.



(a) 自发辐射　　(b) 受激辐射　　(c) 受激吸收

图 1.4　三种跃迁过程

当原子处于高能级 E_2，在未产生自发辐射之前若有一外来光子 ($h\nu=E_2-E_1$) 与其相互作用，在外来光子刺激下原子从 E_2 能级跃到 E_1 能级，并发射一个频率为 ν 的光子. 这个光子的所有特性与入射光完全一样，亦即在出射的两个光子中将无法区分哪一个是入射的，哪一个是由原子发射的. 这种过程称为受激辐射 (图1.4(b)). 要特别注意，这个过程与外来光子密切相关，入射光越强，这个过程进行的速率越大. 此外，自发辐射和受激辐射

虽然都是原子从 E_2 跃迁到 E_1 时发生的，光子的产生都是原子内能减少而引起的，但两个过程发生的条件不同，因此所发射的光子具有完全不同的特性．自发辐射的光子是无规的，受激辐射光子则是全同的．

当原子处于低能级 E_1 上，有频率为 $\nu=(E_2-E_1)/h$ 的光子入射，原子吸收入射光子而跃迁到高能级 E_2 上，此时原子的内能增加，而入射光减少一个光子．此过程称为受激吸收(图 1.4(c))．可以将受激吸收看成是受激辐射的"逆"过程．这两个过程是同时存在的．若有频率为 ν 的光子入射到原子系统中，根据原子状态不同，将会发生不同的过程，若处于 E_2 能级的原子数目较多，那么相互作用的结果将导致出射光子数比入射多；相反地，若有较多的原子处在 E_1 能级上，那么出射光子数将会减少．

3) 爱因斯坦关系

当光与原子相互作用时，上述三种过程实际上是同时发生的．在辐射场和原子处于热平衡时，这些过程的共同作用将导致这种热平衡的实现．

设辐射场的能谱密度为 $u(\nu)$，那么单位时间内由于受激辐射过程而从 E_2 能级跃迁到 E_1 能级的粒子数为

$$\left(\frac{\mathrm{d}N_{21}}{\mathrm{d}t}\right)_{\text{受激}}=B_{21}u(\nu)N_2 \tag{1.14}$$

单位时间内由于受激吸收而增加 E_2 能级的粒子数为

$$\left(\frac{\mathrm{d}N_{12}}{\mathrm{d}t}\right)_{\text{吸收}}=B_{12}u(\nu)N_1 \tag{1.15}$$

单位时间内自发辐射使 E_2 能级上减少的粒子数为

$$\left(\frac{\mathrm{d}N_{21}}{\mathrm{d}t}\right)_{\text{自发}}=A_{21}N_2 \tag{1.16}$$

式中 B_{21}，B_{12} 和 A_{21} 称为爱因斯坦系数，它们是原子的特征量．不同原子(或不同能级)其爱因斯坦系数不同．

有热平衡时，不同能级的粒子数服从玻尔兹曼分布〔(1.13)式〕，辐射场的能量分布遵从普朗克公式，细致平衡要求：

$$\left(\frac{dN_{21}}{dt}\right)_{受激}+\left(\frac{dN_{21}}{dt}\right)_{自发}=\left(\frac{dN_{12}}{dt}\right)_{吸收}$$

由这些关系式可以导出爱因斯坦系数之间的关系

$$B_{21}=B_{12},\ A_{21}=\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}B_{21} \tag{1.17}$$

此为爱因斯坦关系.

激光器就是实现受激辐射过程为绝对优势的发光装置，它所发射的激光具有高亮度、高方向性、高单色性和高相干性等特征.

2 激　　光

激光器的主要功能就是将各种形式的能量通过适当的手段转变为原子的激发能，然后使这些原子的内能有效地转变为光场少数模式的相干光能，从而使光能在频谱上高度地集中于极窄的频率范围内，在空间传播方向上高度地集中在极小的立体角内，形成光子简并度极高的相干光场．采用适当技术的激光器还可以将相干光能量在时间上高度地集中，形成峰值功率甚高的超短脉冲．相干光能在频率、方向、时间上的高度集中体现出激光束的本质特征，这些特征构成激光各种各样应用的物理基础．

2.1 激光的基本原理

1) 产生激光的基本条件

激光器是依靠受激辐射过程而产生相干光的装置．一台激光器究竟如何才能确保受激辐射占优势呢？在光与原子体系相互作用的三种基本过程中，存在两个基本矛盾，而激光器必须具备克服这些矛盾的条件．

i) 受激辐射和受激吸收的矛盾

受激辐射使光信号放大，受激吸收使光信号减弱．不难看出，为了使光信号在相互作用过程中越来越强，激光器首先应当是光的放大器．根据(1.14)和(1.15)式，为使单位时间内受激辐射过程比受激吸收来得强，必须要求处于高能级 E_2 上的原子数多于处于低能级E_1上的原子数，即 $N_2>N_1$．按照玻尔兹曼分布(1.13)式，热平衡的原子体系中总有 $N_1>N_2$，当光与此体系发生相互作用时，由于吸收比受激辐射显著，结果将导致光信号的衰减．因此，产生激光的一个基本条件就是要实现原子体系中的

$N_2 > N_1$ 的分布(非热平衡分布)，称之为粒子数反转．实现了粒子数反转的介质又叫做激活介质或增益介质，它具有对光信号放大的能力．

为了产生或维持处于非热平衡状态的激活介质，要求有一个外界能源以适当的方式对原子体系产生作用(泵浦)，此能源称为泵浦源．泵浦源以适当的方式将处于基态的原子选择性地激发到激光的上能级，当泵浦强度足够大，便可在一对激光能级之间实现粒子数反转．现有的泵浦源有多种多样，如闪光灯、气体放电、化学反应、热能、核能等．

图 2.1 是典型的光泵三能级激光体系(如红宝石激光器)．产生激光的固体介质具有如图 2.1 所示的能级结构，能级|3〉是宽的能带，它与能级|1〉构成一个宽的吸收带，吸收的频宽恰好与闪光灯发射光谱相匹配，因而在能谱密度为 $u(\nu)$ 的闪光灯照射下，介质能有效地吸收外界光能，使处于基态的原子跃迁到能级|3〉上．介质的能级结构还具有这样的特征，即处于能级|3〉的原子

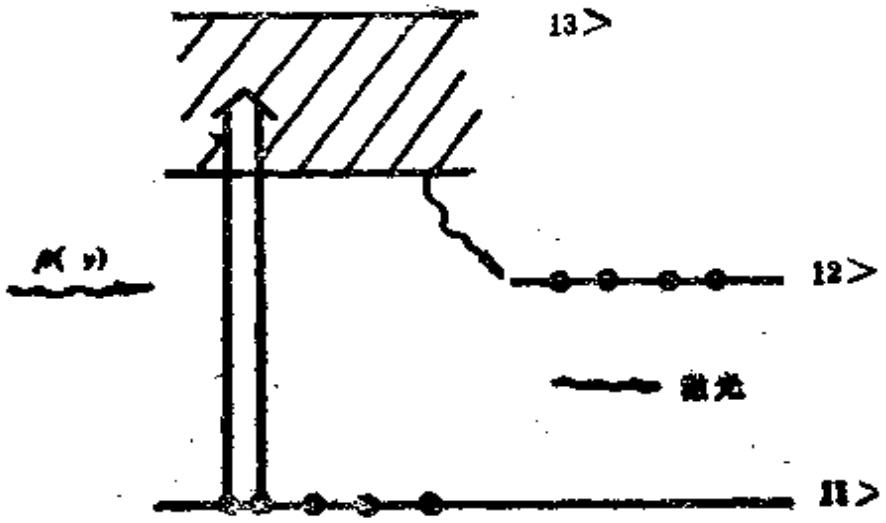


图 2.1　三能级激光系统

能够以极快的速率无辐射地弛豫到能级|2〉，在此过程中原子的部分内能转变为热能，通常采用冷却方法来消除此热能的影响．能级|2〉是亚稳态，即能级的寿命较长，因此，闪光灯泵浦的过程，不断地通过上述方式使原子离开基态而在能级|2〉上累积起

来．当闪光灯足够强时，在能级|2⟩和能级|1⟩之间可以实现粒子数反转，即闪光灯的非相干光能转变为原子激发态的内能，在光的放大过程中，原子的内能再转变为光场的相干光能量．

三能级体系中激光下能级是原子基态，在未泵浦前，介质的所有原子几乎都处在基态上，为了要获得粒子数反转，起码要将一半原子从基态泵浦到激光上能级，相应地要求闪光灯泵浦功率很强，这是三能级体系效率不高的原因．如图 2.2 所示的四能级体系可以克服这个困难，在这个体系中激光下能级|2⟩在泵浦前几乎没有原子，因此实现粒子数反转所需的泵浦阈值就低．用途广泛的 YAG 激光器和钕玻璃激光器就属于这种体系．当然采用光泵的固体激光器对激光材料和能级结构要求十分苛刻，因此，

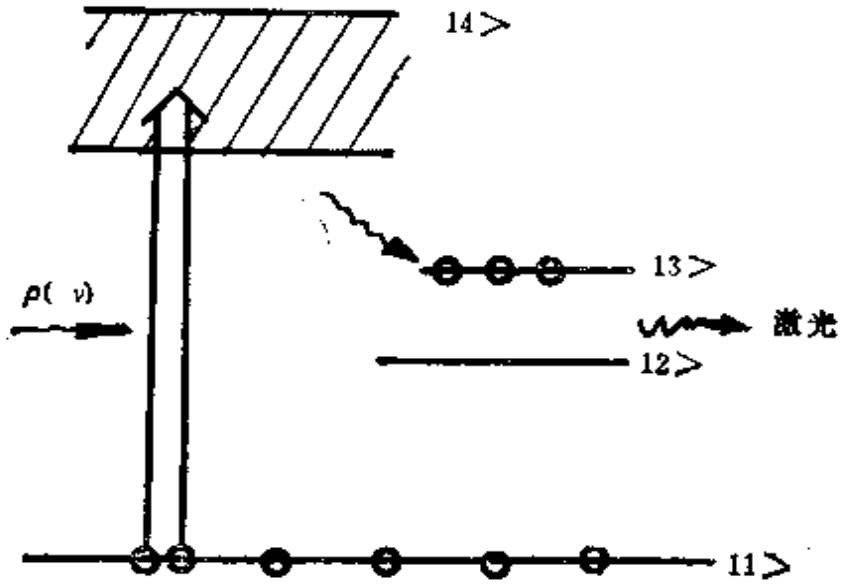


图 2.2 四能级激光体系

实用的固体激光器种类受到限制．

以气体介质作为激光材料的气体激光器，主要采用气体放电泵浦，在放电等离子体中，电子受到电场加速获得足够动能，随后这种快速电子与气体原子(或分子)发生碰撞．在合适条件下能有效地将原子从基态选择性地泵浦到激光上能级，形成粒子数反转．几乎所有气体原子都可以产生激光，因此气体激光器的种类繁多，应用十分广泛．

ii) 受激辐射和自发辐射的矛盾

受激辐射产生的光子处于同一量子状态，形成相干光场，而自发辐射产生的光子则是杂乱无规的噪声．如果光场是依赖以自发辐射为主要过程产生的，那么此光场便是非相干的噪声场（又称为热光场或浑沌光场）；如若光场是以受激辐射为其主要过程，则此光场为相干光（激光）．

处于上能级$|2\rangle$上的每个原子，既可以通过自发辐射过程，也可以经由受激辐射过程而跃迁到下能级$|1\rangle$上，而所伴随发射的光子既可以是相干的，也可以是非相干的，因此，由N_2个激发态原子所辐射的光场应包含有相干光子和噪声光子．这两个过程彼此处于竞争状态．可见，即便介质已实现粒子数反转，也未必就能实现以受激辐射为主的辐射．

根据(1.14)和(1.16)式，为要使N_2个激发态的原子都能以受激辐射为主而产生跃迁，则要求

$$B_{21}u(\nu) > A_{21} \tag{2.1}$$

亦即要求相干光场的能量密度要大于某个阈值A_{21}/B_{21}，应注意，A_{21}和B_{21}是原子能级的特征量．在一台激光器中，我们希望加上泵浦源之后就能输出激光，这种光的振荡器显然不存在有初始的相干信号场．因此粒子数反转的介质开始时是以自发辐射为主，并不能获得激光．

设想有一粒子数反转的介质，其长度远远大于横向尺寸（如图 2.3 所示）．开始时介质以自发辐射为主，将内部激发能转变为噪声光场的能量，凡是偏离轴向l的自发辐射光子很快就逸出介质，而沿着轴向方向传播的自发辐射光子会受到增益介质的进

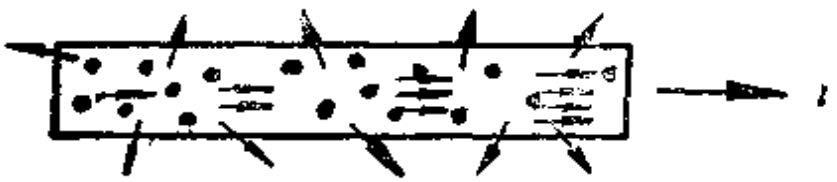


图 2.3 ASE激光

一步放大，使得相应光能密度$u(\nu)$不断增大，如果反转介质足

够长，有可能使 $u(\nu)$ 满足(2.1)式，从而获得以受激辐射为主的输出，因此增益介质必然存在某个阈值长度，只有增益介质的长度大于阈值长度，才有可能形成激光，此类激光称为放大的自发辐射(俗写为 ASE)，我们曾测量氮分子激光的阈值长度. 显然粒子数反转介质对光的放大能力越强，所需的阈值长度越短. ASE 激光器在介质轴向的两个方向都有激光输出(图 2.3 中只画出一个方向).

通常激光器采用两个反射镜构成一个光腔，使得沿着轴向传播的光束在两镜之间来回反射，多次通过激活介质而获得放大，从而使光束的 $u(\nu)$ 满足(2.1)式，最终形成激光输出，可见光腔起着"光反馈"的作用，并确保腔内的光场由以自发辐射为主体的噪声场转变为受激辐射占绝对优势的相干场. 光腔的另一个功用是限制辐射场的模，关于这点后面再叙述.

总之，激光形成的两个基本条件是：粒子数反转的介质和结构合适的光腔(或足够长的激活介质).

2) 线型和线宽

原子发射的光场，其频率 $\nu=(E_2-E_1)/h$，其中 E_2 和 E_1 分别是原子上下能级的能量，因此原子辐射场应当是单色光，但处于上能级的原子由于不可避免的自发辐射过程，不可能永远停留在上能级，我们将原子在某能级上平均停留的时间称为原子能级的寿命. 由自发辐射过程所决定的能级寿命为爱因斯坦自发辐射系数 A_{21} 的倒数. 处于激发态原子只能在其能级寿命之内产生辐射，因而所产生的光波波列是有限长，其时间长度大致为能级寿命. 换个角度看，原子的辐射过程使其内能减少，当内能耗尽时辐射即刻停止，因此所辐射的光波是振幅衰减的正弦波，即

$$E(t)=E_0 e^{-\gamma t-i\omega_{21}t}.$$

不管是有限波列的正弦波，还是振幅衰减的正弦波都不是单色波，由傅里叶变换可以求出其频谱分布为

$$E(\omega)=\int_{-\infty}^{\infty}E(t)\,e^{-i\omega t}dt$$

$$= \frac{\tilde{E}_0}{2\pi} \frac{\mathrm{i}}{\mathrm{i}(\omega-\omega_{21}) + (\gamma/2)} \tag{2.2}$$

即光场是由许多单色波按一定权重迭加而成. 光强按频率的分布函数，称为线型函数. 上述因自发辐射过程引起的线型函数$g(\omega)$为

$$g(\omega) = \frac{\gamma}{2\pi} \frac{1}{(\omega-\omega_{21})^2 + (\gamma/2)^2} \tag{2.3}$$

此为洛仑兹函数，故称为洛仑兹线型. 在光强下降到峰值一半的两频率处之间间距 $\Delta\omega$ 为光场的线宽. 由(2.3)式可求得

$$\Delta\omega = \gamma \tag{2.4}$$

除自发辐射过程外，还有其它物理机制可以使原子辐射的频谱加宽，这些机制分成两大类：

i) **均匀加宽** 如高压气体中的原子碰撞引起的加宽. 在这类加宽机制中每个原子具有相同的线型函数，相同的中心频率，线型为洛仑兹函数.

ii) **非均匀加宽** 如气体中原子热运动的多普勒效应或固体中晶格缺陷引起的加宽. 这类加宽的特点是每个原子发射的中心频率不相同，由所有原子产生的辐射场便构成非均匀加宽，其线型为高斯函数.

处于激发态的原子无论是通过自发辐射过程或有受激辐射过程所发射的光场，都不是单色光，其光能量按频率的分布均由线型函数来确定.

原子的线型函数反映原子与不同频率的辐射场相互作用的能力，在中心频率处这种相互作用最强烈，越偏离中心频率的光场，在原子中引起的响应越弱，因此线型函数也就是原子对不同频率光场响应能力的度量.

3) 激光器的振荡条件

激光器通常将工作介质置于光学谐振腔，加上足够泵浦源之后，工作介质实现粒子数反转，具有对光进行放大的能力. 当然由于原子对不同频率成分的光场的响应能力不同，因而不同频率的光在粒子数反转介质中传播时受到放大的程度也不相同. 单程

增益系数 $\alpha(\omega)$ 定义为光束经过介质一次后光强的增长率. 它用来描述介质对不同频率光的放大能力, $\alpha(\omega)$ 与频率的关系依赖于原子的线型函数.

另外, 当光在光腔中来回反射时, 由于介质散射、镜面的不完全反射等因素, 存在有不可避免的损耗机制, 因此, 光场同时经受着增益和损耗的双重作用, 只有满足增益大于损耗的频率成分才有可能振荡起来, 最终形成激光的输出. 单程增益大于单程损耗乃是激光振荡的条件. 由于中心频率 ω_{21} 处的增益最大, 因此该频率处最容易产生激光振荡, 离中心频率越远的频率成分越难于振荡, 我们将增益大于损耗的频率范围 $\Delta\nu_g$ 称为增益带宽, 在此范围内的光信号来回反射于腔镜之间而不断增强, 形成激光输出.

2.2 选模

如图 2.4 所示的激光器, 其增益线宽为 $\Delta\nu_g$[图2.4(b)]. 光腔是两个平面镜构成的 F-P 干涉仪, 根据多光束干涉的结果, 光腔只允许满足共振条件的分离频率的光场存在, 即

$$\nu_j = j\frac{c}{2l}, \quad j=1,2,\cdots \tag{2.5}$$

这些频率称为光腔的纵模[图2.4(c)], 相邻纵模的频率间隔为

$$\Delta\nu_j = \nu_{j+1} - \nu_j = \frac{c}{2l} \tag{2.6}$$

激光输出频率既必须满足光腔的纵模条件 (2.5), 又必须落在增益带宽 $\Delta\nu_g$ 之内, 因此输出的激光模如图 2.4(d) 所示, 其模 N 为

$$N = \frac{\Delta\nu_g}{\Delta\nu_j} = \frac{2l}{c}\Delta\nu_g \tag{2.7}$$

输出模数取决于激光器的具体结构, 气体激光的增益带宽一般不大, 输出模数不多. 某些应用要求激光器单纵模输出, 为此应调

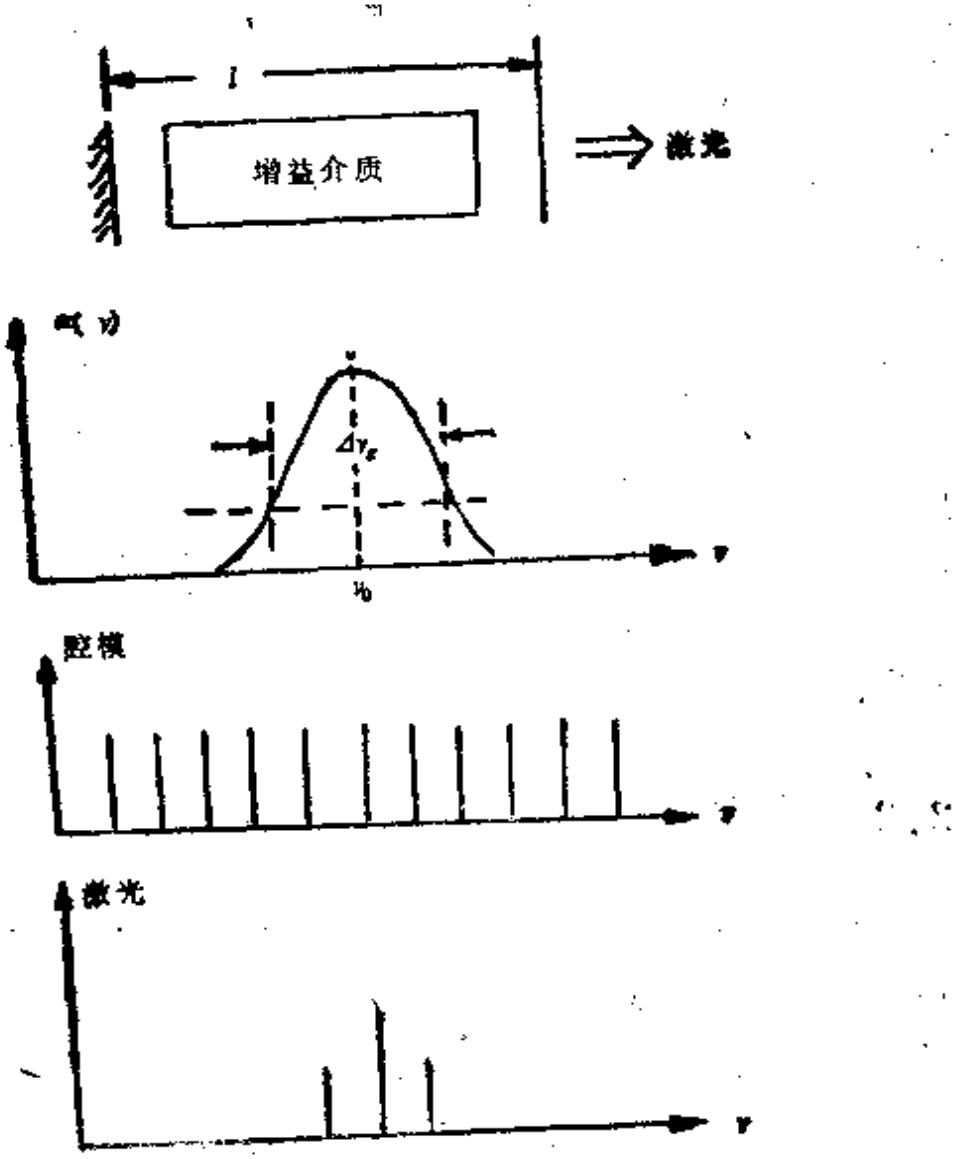


图 2.4 激光的纵模

整腔长，适当地减少腔长 l 使得 $\Delta\nu_q$ 增大，从而确保在增益带宽内只有一个纵模，获得单纵模输出. 固体激光由于增益带宽 $\Delta\nu_g$ 很大，因而输出纵模数多达几百个.

激光束在垂直其传播方向的平面上可以有不同的强度分布，每种分布结构称为激光的横模，它取决于光腔的结构，适当地设计激光腔，可以获得单个基横模的输出，其光强是以传播方向为轴的高斯分布.

激光的优点之一是能够通过受激辐射过程将原子体系内存储的能量集中地转换为线宽很窄的单个纵模上，从而提高了光子简并度. 激光的高单色显然在高分辨光谱学等方面有着重要的应

用，而高光子简并度(即高单色亮度)使激光有着更广泛的应用.

通常情况，每类激光器输出单一频率的光场，如表 2.1 所示.

表 2.1 常用激光器的输出波长

He-Ne	CO_2	N_2	Ar^+	红宝石	钕玻璃	YAG
6328Å	10.6μ	3371Å	4880Å 5145Å	6943Å	1.06μ	1.06μ

对于某些应用而言，人们希望能有一种激光器，其输出的激光频率可在很宽的频率范围内调谐. 染料激光器就属于这种可调谐激光器. 它是一位年青科学家 Sorokin 在实验中偶然发现的，其原理如图 2.5 所示. 染料分子具有很宽的能带结构，采用闪光灯或适当激光器将染料分子由基态泵浦到单重激发态的某个能级上，随后分子将迅速地弛豫到激发态的最低能级，激活分子累积在此能级，从而与基态的任一激发能级之间形成粒子数反转，能够对相应频率的光场进行放大. 染料激光属四能级体系，其泵浦效率高. 染料激光与其它激光器不同之处在于激光下能级可在基态能带内移动，因此辐射频率可以调谐. 究竟处于激光上能级的分子在哪个频率处产生受激辐射，这取决于增益和损耗，这两者一般地说均是频率的函数，只有增益大于损耗的频率才可以形成激光. 通常采用光栅等色散元件来替代光腔的全反射镜，其作用是使某个频率光场的损耗最小，而其它频率的光场损耗很大，难于振荡起来，于是激发态分子将其内能集中地转换成这个特定频率的相干光能. 调节光栅的位置可

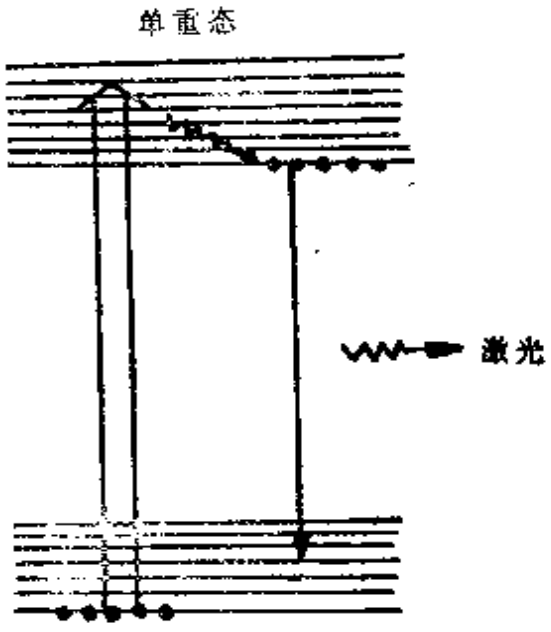


图 2.5 染料激光

以改变相应于损耗最小的频率．从而实现光振荡的调谐．染料激光的调谐范围约为几百埃．

另一类可调谐激光器是自由电子激光器，它依靠高能电子束在周期性磁场中的运动来实现受激光辐射，调节电子束的能量可以改变激光的频率，因此它的调谐范围不会象染料激光那样．受到介质能带宽度的限制，原则上讲自由电子激光器可以实现从远红外到紫外的连续调谐。

2.3 超短脉冲

激光器除了有能力使相干光能量在频谱上和方向上高度集中之外，采用适当方法还可以将相干光能量在时间上高度地集中，产生峰值功率很高的超短脉冲．常用的超短脉冲技术是所谓Q—开关和锁模．

设想有一个脉冲的泵浦源，它将其能量变成原子的内能，原子的粒子数反转一旦达到阈值(即增益等于损耗)以上，则激光的振荡便开始形成．当激光的强度很大时，由于受辐射过程急剧地消耗激光上能级的粒子数，导致增益下降(此为增益饱和现象)，而当增益下降到小于损耗时激光振荡便停止，若此时泵浦源仍未停止向原子体系输进外能，粒子数反转将再次增大而达到振荡的条件，于是又形成激光振荡，因此在一个泵浦脉冲之内激光输出的时间特性可呈现多峰结构．

如果在光腔中引进这样一类开关，即在开关关闭时，光腔的损耗很大(即Q值很低)，此时激活介质的增益总是小于损耗，激光振荡不起来，而泵浦源继续不断地将外能输进原子体系，使粒子数反转，亦即增益系数达到甚高的值．当脉冲泵浦源使介质产生最大增益时，突然将开关打开，腔的损耗变得非常小，即Q值变得十分大，此时激活介质的增益远远大于损耗，其所贮存的内能将在极短时间(几个毫微秒)内通过受激辐射过程转变为相干光能，形成峰值功率非常高的激光脉冲，这种产生短激光脉冲的技

术称为调Q或Q开关. 图 2.6 是典型的电—光Q开关系统，在克尔盒上加上半波偏置电压，以使通过偏振器的线偏光变成圆偏振光，光经反射镜反射后，再次经过克尔盒而变成线偏光，但其偏振方向与原来的偏振方向正交，因而光束被偏振器挡住，此时开关呈关闭状态，选择打开Q开关的适当时刻，激光器便可输出超

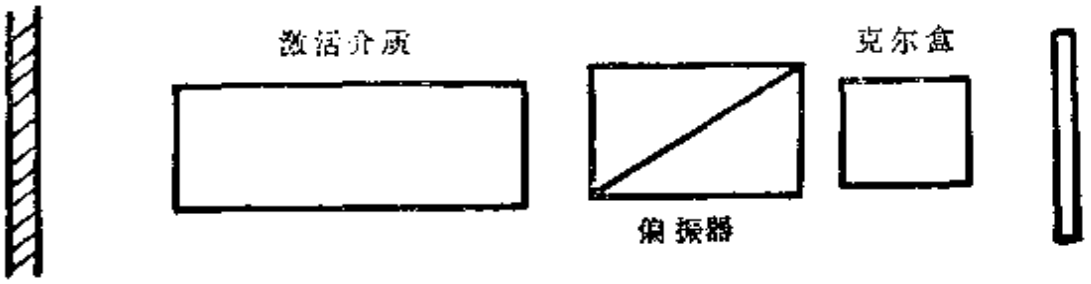


图 2.6　电光调Q系统

短脉冲.

除了电光开关之外，还有机械调Q、染料调Q等超短脉冲技术. 调Q技术能达到的光脉冲压缩受到开关开启快慢的限制，脉宽限制在亳微秒量级. 如果要获得更短的脉冲可采用锁模技术.

假定激活介质的增益带宽之内有N个纵模，第j个纵模表示为

$$E_j(z,\ t) = E_j \exp i[\omega_j(t - z/c) + \varphi_j] \tag{2.8}$$

总的激光输出电场为

$$E(z,\ t) = \sum_{j=1}^{N} E_j(z,\ t) + \text{c.c} \tag{2.9}$$

式中 c.c 代表复数共轭量. 由于这些纵模具有相同的频率间隔，其频率可以写成

$$\omega_j = \omega_0 + j\Omega,\quad \Omega = 2\pi\frac{c}{2l} = 2\pi\Delta\nu_j \tag{2.10}$$

式中 ω_0 为激光的中心频率，l 为腔长，Ω 为纵模间隔. 如果所有纵模的初始位相彼此无关，则输出的总光强为所有纵模分量光强之和，设每个模的场振幅相等且为 E_0，此时总的光强度为 $4NE_0^2 = NI_0$，$I_0 = 4E_0^2$为每个纵模的强度.

假定所有纵模的初始位相相同(为φ_0)，则有

$$E(z,\ t) = E_0\exp[i\omega_0(t-z/c) + i\varphi_0]$$

$$\times\sum_{j=1}^{N}\{\exp[ij\Omega(t-z/c)] + c.c\}$$

$$= E_0\exp[i\omega_0(t-z/c)] + i\varphi_0$$

$$\times\frac{\sin[(N+1/2)\Omega(t-z/c) - \sin[\Omega/2(t-z/c)]}{\sin[\Omega/2(t-z/c)]}$$

当$N\gg1$时，上式近似为

$$E(z,\ t) = E_0\exp[i\omega_0(t-z/c) + i\varphi_0]$$

$$\times\frac{\sin[(N+1/2)\Omega(t-z/c)]}{\sin[\Omega/2(t-z/c)]} \qquad (2.11)$$

当$\Omega\left(t-\frac{z}{c}\right) = (2m+1)\pi$时($m$为整数)，这个波包取极大值，其复振幅为

$$E_0(2N+1)\exp i\varphi_0 \approx 2NE_0\exp i\varphi_0$$

而当$\left(N+\frac{1}{2}\right)\Omega\left(t-\frac{z}{c}\right) = m\pi$时，这个波包因子为零，因此输出光束实际上是一系列短脉冲，脉冲周期为$T=\frac{2l}{c}$，脉冲宽度为$\Delta\tau=\frac{T}{N}$，脉冲的光场振幅为$(2N+1)E_0\approx 2NE_0$，光强度为N^2I_0. 这便是锁模激光器，脉冲光强度是初始位相完全随机分布(即未锁模)时的N倍. 锁模激光的强度随被锁定的纵模数目N而增大，光脉冲宽度则随N而变窄，目前采用对撞锁模的方法已经使超短脉冲的时间宽度达到50fs(即5×10^{-14}秒).

超短光脉冲提供一种研究超快速过程的光学方法，随着光脉冲宽度变窄，探测过程的时间分辨率就越高，这种方法在诸如光合作用的研究中获得重要应用. 此外，对于相同能量的光脉冲，若脉宽越窄，则其峰值功率越高，当这种超巨脉冲与物质相互作用时将会出现一系列传统光学中所没有的非线性光学现象.

2.4 非线性光学

强光与物质相互作用的现象可分为两大类，一类是相干瞬态过程．在这类现象中超巨脉冲的脉宽比起原子的各种弛豫过程的时间尺度要短得多，因此当光脉冲在介质中传播并与介质原子发生强烈相互作用时，可以不必计及到各种原子弛豫过程的影响，原子和光场发生相干的相互作用．许多在核磁共振中研究过的物理现象在光学领域中重新出现，如光子回声、自感透明等．当然也出现些非常令人感兴趣的新光学现象．例如相干合作的自发辐射（即超辐射），这种辐射基于多原子自发辐射之间的合作效应，提供了一种新型的产生相干光脉冲的途径，有助于更进一步揭示光与物质相互作用的物理过程．另一个例子是光学孤立波，它是强光的非线性效应和介质色散之间达到某种平衡时的产物，孤立波有许多引人入胜的特性，它可以无衰减地在介质中传播，因而可望在光通讯等方面获得应用．

另一类现象是所谓非线性过程．强光引起介质的高阶非线性极化，从而使不同模的光场经由非线性过程彼此交换能量，因而产生了丰富多彩的非线性现象．在二阶非线性过程（与介质二阶极化系数有关）中，通过参量过程可实现光的倍频、差频等频率转换以及光学检波等．在三阶非线性过程中，通过四个波场在介质中相互作用可实现四波混频、喇曼散射、双光子吸收、直流感应二次谐波等．随着激光峰值功率的进一步提高和新的非线性材料的开发，预计将开拓更多的新的非线性现象．

值得提出，将非线性介质置于有正反馈的装置中可以实现光学的双稳态，现在已经研制出各种各样的双稳器件，这些器件将在诸如光计算机等方面获得实际的应用．与此相关的现象是光学浑沌现象的研究．一组完全确定的非线性耦合方组，在适当的条件下可诱使系统处于浑沌状态．光学浑沌是统计物理学中研究有序向无序过渡以及无序结构的重要途径，这个领域的研究已经开

辟了许多引人注目的发展方向和诱人的前景，构成统计物理的重要前沿课题.

3 相 干 性

相干性是光学和物理学中一个十分重要的概念. 传统光学中以干涉现象作为光场相干性的物理基础. 近代光学对相干性有了更深刻更本质的认识, 传统的相干性只不过是光场最低级的相干性, 传统意义上的相干光源本质上也不是相干的, 只是在激光器出现之后才有可能提供完全相干的光场, 换句话说, 只有近代光学才能真正地研究与相干性有关的物理现象.

3.1 经典相干性

我们知道, 传统光学以能否产生干涉作为光场的相干性的判据, 并引进相干时间(或相干长度)来描述光场的时间相干性, 以及用相干面积来表征光场的空间相干性, 或者采用相干体积来统一地表示光场的经典相干性.

经典相干性的概念还可以从统计物理的角度来叙述. 基于原子发光过程的随机性, 光场的振幅和位相实际上是无规变化的物理量, 这种随机性必然表现为光场的噪声特性. 实测的光强事实上是统计平均值.

$$I = \langle E(x) E^*(x) \rangle, \quad x = r, \ t \tag{3.1}$$

现在让我们按照经典统计的观点来进一步研究光场相干性的物理实质. 设来自两个时空点的光场 $E_1(x_1)$ 和 $E_2(x_2)$ 相互迭加, 则所测得迭加场的强度为

$$I = I_1 + I_2 + 2\mathrm{Re}\langle E_1(x_1) E^*(x_2) \rangle, \quad I_i = \langle E_i(x_i) E^*(x_i) \rangle \tag{3.2}$$

上式右边第三项是干涉项. 我们可以定义如下的一阶关联函数 $G^{(1)}(x_1, x_2)$ 来描述干涉效应:

$$G^{(1)}(x_1, x_2) = \langle E_1(x_1) E_2^*(x_2) \rangle \tag{3.3}$$

或者定义下列的一阶复相干度

$$g^{(1)}(x_1,x_2)=G^{(1)}(x_1,x_2)/\sqrt{I_1I_2}. \tag{3.4}$$

上述的经典相干性可以用一阶相干函数来描述：

$$\begin{aligned}&|g^{(1)}(x_1,\ x_2)|=1, && \text{经典相干光;}\\ &|g^{(1)}(x_1,\ x_2)|=0, && \text{非相干光;}\\ &0<|g^{(1)}(x_1,x_2)|<1, && \text{部分相干光.}\end{aligned} \tag{3.5}$$

由一阶相干函数所表征的相干性称为一阶相干，它实际上是光场位相之间关联的反映，一阶相干光场中任何时空点之间都具有确定的位相关系，即光场的位相是完全确定，光场不存在起源于光场位相随机性的噪声，这便是一阶相干性的物理实质. 传统光学长期以来所讨论的所谓相干性实际上就是这类相干性. 理论和实验研究表明，热光场即浑沌场和激光具有如图 3.1 所示的一阶相干度 $g^{(1)}(\tau)$，其中时空延迟 $\tau=\frac{r_1-r_2}{c}+t_1-t_2$. 由此可见，热光源只有在 τ 很小时才是一阶相干光，而理想激光则总是一阶相干的.

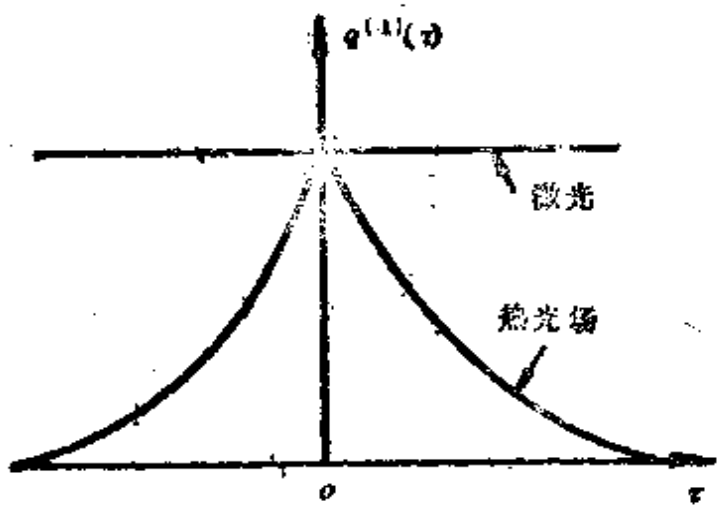


图 3.1 激光和热光场的一阶相干度

3.2 强度相关实验(HBT实验)

1956 年 Hanbury—Brown 和 Twiss 为了改进迈克尔逊测星干涉仪的测量精度，提出一类新型的光学干涉实验，这个实验以测量光强起伏的关联来替代通常的位相关联，从而大大地提高了测量的精度. 但这个实验（简称为 HBT）的意义远不止于此，

它实际上开创了量子光学的新领域，成为量子光学发展的奠基性实验.

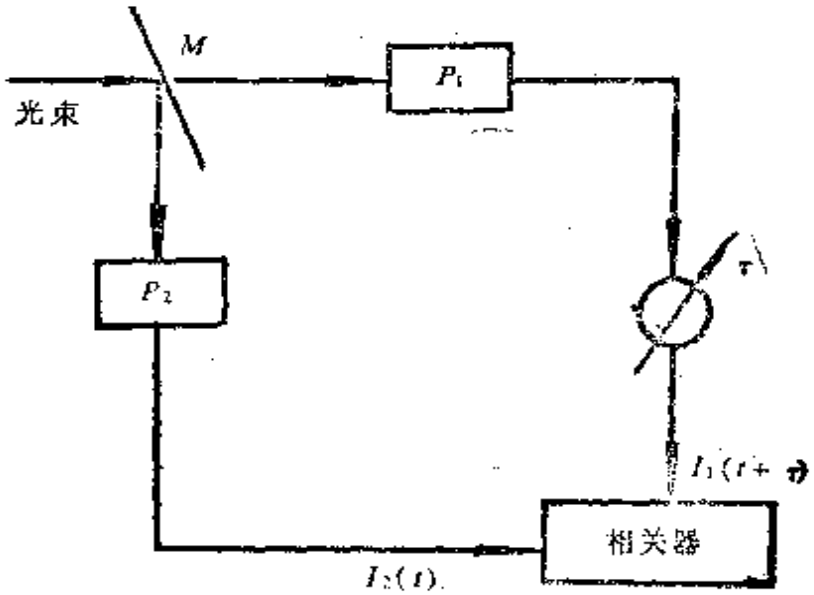


图 3.2 HBT 实验原理图

HBT 实验的原理如图 3.2 所示，光束经一半反镜M后分成两束，分别为光电探测器 P_1 和 P_2 所接受，其中一路的光电流经时间延迟 τ，两路光电信号在相关器进行符合计数，相关器测到的物理量为

$$\langle [I_1(t+\tau)-I_1][I_2(t)-I_2]\rangle = \langle I_1(t+\tau)I_2(t)\rangle - (I)^2 \quad (3.6)$$

式中〈 〉代表对多次取样求平均，并假定两路光电信号的长时平均值为 I. (3.6)式表明，相关器显示的是在 t 和 $t+\tau$ 两个时刻光强度起伏的关联，这个关联实际上取决于 (3.6) 式右边第一项的关联.

更一般情况，HBT 实验可以给出不同时空点光强起伏的关联值. 类似于位相关联场合下相关函数的定义，我们可以引进如下的二阶关联函数 $G^{(2)}(x_1,x_2)$：

$$G^{(2)}(x_1,x_2) = \langle E_1^*(x_1)E_1^*(x_2)E_2(x_1)E_2(x_2)\rangle \quad (3.7)$$

相应的归一化二阶相干度可定义为

$$g^{(2)}(x_1,x_2) = \frac{G^{(2)}(x_1,x_2)}{I_1 I_2} \quad (3.8)$$

可见 HBT 实验所测量的是光场的二阶相关函数.

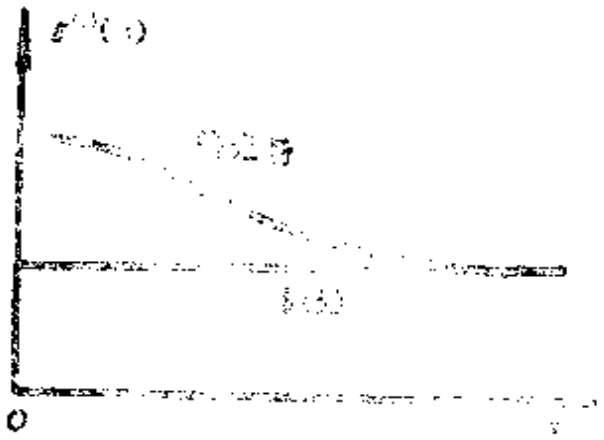


图 3.3 激光和热光场的二阶相干度

我们将满足下列条件的光场定义为二阶相干光:

$$|g^{(1)}(x_1,x_2)|=1,$$
$$g^{(2)}(x_1,x_2)=1. \quad (3.9)$$

理论和实验给出的激光场和热光场的二阶相干度 $g^{(2)}(\tau)$ 如图 3.3 所示,结果表明,激光场是二阶相干光,而热光场(浑沌光)绝不可能是二阶相干光.

3.3 光子相关光谱学

基于激光和浑沌光场二阶相干度的根本区别,诞生了一门新的光学分支——光子相关光谱学. 它提供了一种新型的光学测量方法. 我们知道,传统光谱学测量谱线线宽的方法是借助于光学色散元件,这种方法所能分辨的最小线宽受到元件的色散能力和尺寸的限制,在通常的场合,光栅可分辨的谱线宽度 $\Delta\nu>10^{10}$ Hz, F-P 干涉仪可分辨的线宽 $\Delta\nu=10^{7}$—10^{12}Hz. 低于 10^{7}Hz 的线宽采用传统的色散方法就难于测量,光子相关光谱法恰好弥补了色散光谱仪器的不足,它能够测量的线宽 $\Delta\nu=1$—10^{8}Hz.

光子相关光谱法的原理是这样的:将激光束射入到待测样品,采用 HBT 实验装置测量散射光的二阶相干度 $g^{(2)}(\tau)$,由于样品对入射光的随机调制,散射光将变成浑沌光场,并具有某个线宽 $\Delta\nu$,谱线的加宽程度依赖于样品的某种待测的性质,原则上讲由所测得的 $\Delta\nu$ 可以求出样品的某种特性,如扩散系数、流动速度等. 对于浑沌光场我们有如下关系:

$$g^{(2)}(\tau)=1+|g^{(1)}(\tau)|^2 \quad (3.10)$$

于是根据 HBT 实验结果 $g^{(2)}(\tau)$ 可以计算出 $|g^{(1)}(\tau)|$,从而推算

出谱线的线宽.

许多生物、化学、医学的溶液引起散射光微小的频移无法由色散光谱测得，上述光子相关光谱学正好在此发挥效力.在实际应用上常配合微机进行数据的采集和处理，因此这种新的光学测量方法获得日益广泛的应用，目前已用来测量诸如火焰温度、流体中湍流、生物细胞扩散系数，血流速度以及化学溶液的特性等.

3.4 完全相干光的定义

相干性本质上是对光场噪声的限制. 例如传统光学所研究的一阶相干光要求 $|g^{(1)}(\tau)|=1$，这实际上是对光场的位相起伏加上了限制，因此一阶相干光场的噪声比非相干光要小. 当然，一阶相干条件仅对光场的噪声加上一个弱的限制，换句话说，即使光场是一阶相干的，它仍然有很强的噪声，若要进一步减小光场噪声，增强其相干性，就应当对光场的起伏加上进一步的限制，完全相干光在经典意义上应当是完全没有噪声，因此必须对光场的起伏加上最大限度的约束并使之消失.

二阶相干光由于附加一个约束条件即 $g^{(2)}(\tau)=1$，因而其噪声显然比一阶相干光来得弱. 原则上我们可采用类似的方法来定义 n 阶相干度并要求

$$g^{(n)}(x_1,x_2,\cdots,x_n)=1,\quad n=1,2,3,\cdots \tag{3.11}$$

若光场的前 n 个相干度均等于 1，则此光场称为 n 阶相干光，若 n 趋于无穷，那么光场的噪声将受到最大的限制，我们称所有阶相干度均为 1 的光场为完全相干光，在经典意义上讲，这种光场的振幅和位相是绝对稳定的.

3.5 相干性的量子理论

光场本质上是量子化的电磁波，因此有必要进一步在量子理论的框架下阐明光场相干性的物理含义. 为简单起见，我们这里

仅讨论单模电磁场. 我们知道，单模的光场等效于量子谐振子，光场的基本力学量可以用厄米算符 q ， p或者非厄米算符 a ,a^+ 来表征，自由单模光场的哈密顿量表示成为

$$H=\frac{1}{2}(p^2+\omega^2q^2)=\hbar\omega\left(a^+a+\frac{1}{2}\right) \tag{3.12}$$

其中

$$[q,p]=i\hbar,\quad [a,a^+]=1 \tag{3.13}$$

$$a=\frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega}}(\omega q+ip),\quad a^+=\frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega}}(\omega q-ip) \tag{3.14}$$

量子化的单模行波电磁场的电场算符为

$$\boldsymbol{E}=\boldsymbol{E}^{(+)}+\boldsymbol{E}^{(-)} \tag{3.15}$$

$$\boldsymbol{E}^{(+)}=i\sqrt{\frac{\hbar\omega}{2\varepsilon_0V}}\,\boldsymbol{e}a\exp[-i(\omega t-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})]$$

$$\boldsymbol{E}^{(-)}=(\boldsymbol{E}^{(+)})^+$$

式中 ε_0 为真空介电常数，V 为归一化体积，$\boldsymbol{e}$ 为偏振方向.

量子论对光场强度测量过程的描述与经典理论不同，在经典理论中光强的测量是指对整个电场的测量. 而在量子理论中，由于通常的探测器是基于光电效应，亦即光电元件对光场的响应是消灭光子的过程，因此对此过程的量子描述将导致这样的结论，光电元件只能探测到电场算符中含有消灭算符的正频部分 $\boldsymbol{E}^{(+)}$ 而不能探测到整个电场算符. 这种描述的差异给出了关于光场场量的不同表示式：

经典光场：$I(x)=\langle E(x)E^*(x)\rangle$

量子测量：$I(x)=\langle\boldsymbol{E}^{(-)}(x)\boldsymbol{E}^{(+)}(x)\rangle$

$$=\mathrm{Tr}[\rho(0)\boldsymbol{E}^{(-)}(x)\boldsymbol{E}^{(+)}(x)]$$

其中 $\rho(0)$ 表示光场初始的密度算符. 因此，在量子理论中相干度的量子定义应做相应的变动. 对于单模场有

$$g^{(1)}(\tau)=\frac{\langle a^+(0)a(\tau)\rangle}{[\langle a^+(0)a(0)\rangle\langle a^+(\tau)a(\tau)\rangle]^{1/2}},\quad \tau=x_1-x_2 \tag{3.16}$$

$$g^{(2)}(x_1,x_2)=\frac{\langle a^+(x_1)a^+(x_2)a(x_2)a(x_1)\rangle}{\langle a^+(x_1)a(x_1)\rangle\langle a^+(x_2)a(x_2)\rangle} \tag{3.17}$$

……

完全相干光的定义仍然是

$$g^{(n)}(x_1,x_2,\cdots,x_n)=1,n=1,2,\cdots,\infty \tag{3.18}$$

当然，相干性的经典定义与量子定义之间有着本质的不同. 例如，二阶相干度 $g^{(2)}$ 允许的范围，在经典理论中为：$1<g^{(2)}<\infty$，而在量子理论中为：$0<g^{(2)}<\infty$. 两者的不同之处 $(0<g^{(2)}<1)$ 正是量子论与经典论差异的所在.

我们已经知道，HBT 实验给出下列的关联：

$$\mathrm{HBT}=g^{(2)}(\tau)-1 \tag{3.19}$$

按照经典理论，不管光场如何微弱，在分束镜 M 处总有部分光场被透射或反射，因此两个探测器 P_1 和 P_2 总会同时接受到光场，HBT 关联总是正值，然而按照量子理论，即使光场的强度达到最弱时也应当有一个光子存在，这个光子在半透半反镜处将以相同的几率到达 P_1 或 P_2，而若光子到达其中一个探测器，另一个探测器将不可能接受到光子，此时关联器的符合计数将为零，于是，HBT 可能出现负的关联，这就预示着可能存在某种纯量子效应.

在 HBT 实验中，若入射光是浑沌光场，结果表明 $g^{(2)}(0)=2$，这意味着光子同时到达 P_1 和 P_2 的几率最大，亦即在光束中光子是趋于成对出现的，光子的这种凝聚现象称为光子的聚束效应(photon bunching effect). 对于激光场，$g^{(2)}=1$，这意味着光子在时间轴上的分布是完全随机的. 若存在着某种光场使得 $g^{(2)}(0)<1$，则意味着光子的分布是彼此"排斥"的，这种现象称为光子的反聚束效应 (photon anti-bunching effect)，在经典理论中这种效应是不允许出现的，因此它是光场量子特性的反映，我们称之为非经典效应. 例如，若光场处于 Fock 态 (即粒子数的本征态) $|n\rangle$，则可推导出 $g^{(2)}(0)=1-\frac{1}{n}$. 当然目前实验

上尚未获得处于粒子数态的光场．但在实验上通过单原子的共振荧光已经证实光子反聚束效应的存在，这个效应不仅在揭示光的量子本质方面起着重要的作用，而且在光通讯等领域有着潜在的重要应用．

3.6 相干态

在经典理论中完全相干光是振幅和位相绝对稳定的无噪声光场，那么在量子理论中，是否存在完全相干的量子态光场呢？答案是完全肯定的，相干态光场就是完全相干的量子场．

单模相干态有若干完全等效的定义，最常用的一种是将相干态定义为消灭算符的本征态，即

$$a|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle \tag{3.20}$$

由于 a 是非厄米算符，故其本征值 α 为复数，即 $\alpha = |\alpha|\exp(i\varphi)$．由定义式(3.20)出发，可以推导出相干态在 Fock 表象中的表达式

$$\begin{aligned}|\alpha\rangle &= \exp\left(-\frac{1}{2}|\alpha|^2\right)\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}|n\rangle \\ &= \exp\left(-\frac{1}{2}|\alpha|^2\right)\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\alpha^n(a^+)^n}{n!}|0\rangle \\ &= \exp\left(-\frac{1}{2}|\alpha|^2\right)\exp(\alpha a^+)|0\rangle \end{aligned} \tag{3.21}$$

利用这些表示式可以计算相干态的力学量的期待值，如平均光子数为

$$\bar{n} = \langle a^+ a\rangle = |\alpha|^2 \tag{3.22}$$

光子数的分布为

$$P_n = |\langle n|\alpha\rangle|^2 = \frac{\bar{n}^n}{n!}\exp(-\bar{n}) \tag{3.23}$$

即为泊松分布．

相干态还可定义成平移的真空态，即

$$|\alpha\rangle = D(\alpha)|0\rangle \tag{3.24}$$

式中平移算符 $D(\alpha)$ 为

$$D(\alpha) = \exp(\alpha a^+ - \alpha^* a) \tag{3.25}$$

很容易验证，对于相干态有 $g^{(n)} = 1, n = 1, 2, \cdots, \infty$，亦即相干态是完全相干光场.

现在考虑相干态的噪声. 令 $a = x_1 + ix_2$，x_i 为电场正交位相的振幅算符，不难验证厄米算符 x_i 满足关系

$$[x_1, x_2] = \frac{1}{2}i \tag{3.26}$$

因此有如下的测不准关系：

$$\Delta x_1 \Delta x_2 \geqslant \frac{1}{4}, \quad \Delta x_i = (\langle x_i^2\rangle - \langle x_i\rangle^2)^{1/2} \tag{3.27}$$

对于相干态而言，可以计算出

$$\Delta x_1 = \Delta x_2 = \frac{1}{2} \tag{3.28}$$

这表明：a) 相干态仍然存在着量子噪声，亦即与经典意义不同，量子的相干光场并非是无噪声场；b) 由于 $\Delta x_1 \Delta x_2 = \frac{1}{4}$，可见相干态是最小测不准波包，而且是两个正交分量起伏相同的特殊一类；c) 相干态的量子噪声与 α 无关，它实际上是真空起伏；可以证明，当相干态光场在自由空间中传播时，其噪声特性不变.

相干态是如何产生的呢？理论上证明，受迫谐振子可以由真空态演变成相干态. 实验上，一台运转良好的激光器所产生的激光场便是相干态. 因此相干态的光场与原子相互作用可以产生与相干性有关的新现象，这是传统光学所无法做到的.

相干态是真正的物理实在，除此之外，在量子光学中相干态已经成为一种有效的工具，它可将量子理论的密度算符主方程变成普通函数(即 c 数)的福克——普朗克(F-P)方程，从而将求解量子统计的问题变换成经典概率统计的问题，为此必须引进相干

态表象．我们知道，相干态$|\alpha\rangle$是非厄米算符的本征态，因此相干态表象与量子力学中通常采用的由厄米算符本征态构成的表象，在性质上有很大的不同．相干态是超完备、非正交的表象：

$$|\langle\alpha|\beta\rangle|^2=\exp(-|\alpha-\beta|^2) \qquad \text{(非正交性)}$$

$$\int d^2\alpha|\alpha\rangle\langle\alpha|=\pi,\ d^2\alpha=d(\mathrm{Re}\alpha)\,d(\mathrm{Im}\alpha) \qquad \text{(超完备性)}$$

相干态表象的完备关系可以写成

$$\frac{1}{\pi}\int d^2\alpha|\alpha\rangle\langle\alpha|=1 \tag{3.29}$$

鉴于相干态表象的超完备性，同一算符在此表象中有若干不同的表示，其中最常用的是密度算符ρ的对角表示(P-表示)：

$$\rho=\frac{1}{\pi}\int P(\alpha)|\alpha\rangle\langle\alpha|d^2\alpha \tag{3.30}$$

$P(\alpha)$称为光场的准概率分布函数，如果量子光场存在有相应的P表示，则由$P(\alpha)$可以给出量子光场的全部信息．换句话说，对应于ρ所表征的量子光场，可以找到一个由$P(\alpha)$描述的经典统计系统，使前者的全部量子统计特性完全等同于后者的经典统计特性，于是量子理论的问题便为经典概率统计的问题．为了推导出$P(\alpha)$，必须将量子主方程(master equation)变换成福克——普朗克方程：

$$i\hbar\dot{\rho}(t)=[H,\rho]\Rightarrow\frac{\partial P(\alpha,t)}{\partial t}$$

$$=\sum_i A_iP(\alpha,t)+\sum_{i,j}D_{ij}P(\alpha,t) \tag{3.31}$$

式中A_i是漂移系数，D_{ij}为扩散系数．这便是量子光学的标准处理方法．

我们常见的热光场(Ⅱ)、激光场(Ⅰ)和信号加噪声场(Ⅲ)的P-表示如下(图3.4)：

$$P(\alpha)=\begin{cases}\delta^2(\alpha-\alpha') & \text{相干态光场(Ⅰ)}\\ \dfrac{1}{\pi\langle N\rangle}\exp[-|\alpha|^2/\langle N\rangle] & \text{浑沌光场(Ⅱ)}\end{cases}$$

$$p(\alpha)=\frac{1}{\pi\langle N\rangle}\exp[-|\alpha-\alpha''|^2/\langle N\rangle]\quad \text{真实激光场(Ⅲ)}$$

式中$\langle N\rangle=\langle a^+a\rangle$为平均光子数.

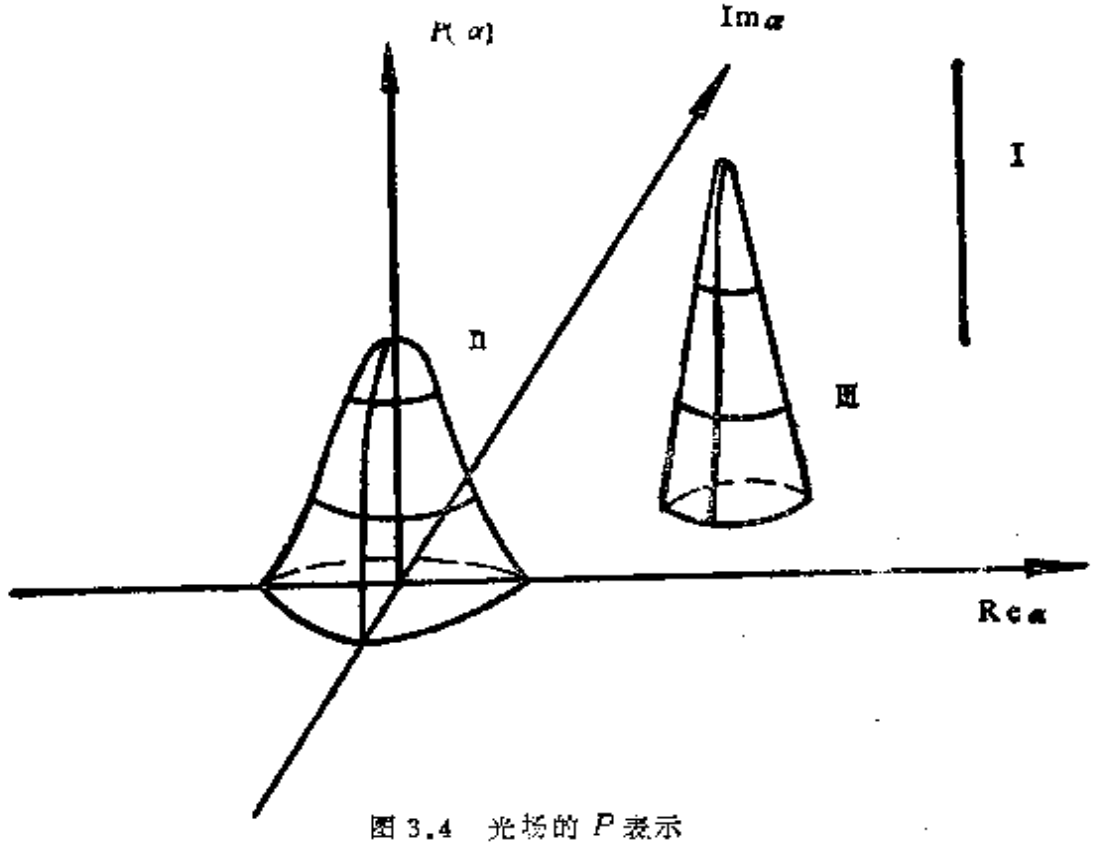


图 3.4　光场的 P 表示

3.7　物理学中的相干态

相干态在量子光学领域中诞生(1963)之后，很快地就被应用到超出原来意义的场合，目前在物理学的几乎所有领域都日益广泛地运用"相干态"的概念. 这些各种各样定义下的相干态具有共同的本质特征，即连续性和完备性.

若将相干态按照其所对应的算符进行分类，主要有：a)正则相干态：$[a,a^+]=I$. 这类用途最广的相干态是 Glauber 相干态的推广，它不仅适合于量子光学，而且在 Von Neuman 晶格、凝聚态物理、等离子体物理、基本粒子物理、甚至雷达、化学、生物等领域中得到应用. 利用厄米算符Q和P正则相干态还可以表示成

$$|z\rangle = |p,q\rangle = U(p,q)\,|\rangle \tag{3.32}$$

其中 $z = p + iq$，Weyl 算符 $U(p,q)$ 为

$$U(p,q) = \exp[i(pQ - qP)/\hbar] \tag{3.33}$$

式中 Q，P 为算符，p，q 为普通数. b) 自旋相干态(原子相干态或 Bloch 相干态)：此类相干态基于自旋算符 (S_1, S_2, S_3) 代数，S_i 满足通常的角动量对易关系. 自旋相干态有若干等效的表示法，其中之一是

$$|z\rangle = W(z)\,|(m)\rangle \tag{3.34}$$

$$S_3|(m)\rangle = m|(m)\rangle$$

$$W(z) = Ne^{zS_-} - e^{-zS_+},$$

c) 其它类型的相干态：与群有关的相干态、荷守恒相干态，费米相干态，最小测不准相干态等. 关于相干态在物理学中的应用可参见 Klauder，等人编著的《相干态及其在数学物理中的应用》一书(中译本《相干态导论》，郭光灿译，中国科学技术大学出版社，1988年)。

4 光场的量子性

在非线性光学现象的讨论中，我们采用经典理论描述光场. 但光场本质上是量子的，若将场量子化，是否会出现新的光学现象呢？这一章我们研究若干与场量子化有关的现象.

4.1 Jaynes-Cummings 模型(J-C 模)

所谓 J-C 模是指只包括一个原子和单个量子场、且除了旋转波近似之外不做任何其它假定的两能级模型，这是个精确可解的量子系统，其哈密顿量为

$$H=\sum_{j=1}^{2}\hbar\omega_j b_j^{\dagger}b_j+\hbar\omega a^{+}a+\hbar g^{*}b_2^{+}b_1 a+\hbar g a^{+}b_1^{+}b_2 \qquad (4.1)$$

式中 $b_j(b_j^{\dagger})$ 是描述原子能级的费米算符，$a(a^{+})$ 是光场的消灭(产生)算符. 我们关心的是在这个系统中是否存在有依赖于辐射场量子化特性的物理现象. 我们知道，在场为经典的场合，原子能级的粒子数差呈现出单调的周期性振荡 (Rabi 振荡)，原子周期性地与腔中的经典光场交换能量，在场量子化之后，由 J-C 模的精确解可知，若光场初始处于 Fock 态 $|n\rangle$，则结论仍与经典

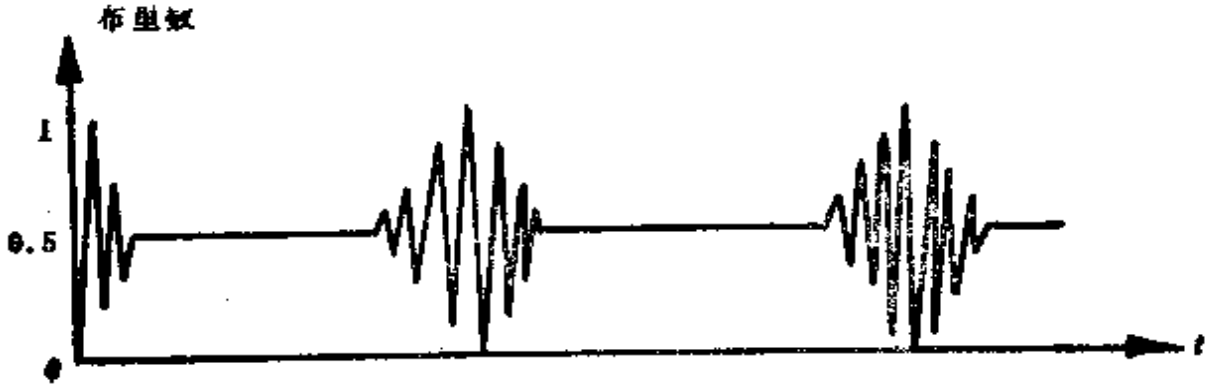


图 4.1 量子"崩坍—复原"现象

相似，但初始光场处于相干态，那么原子响应将表现为复杂的量子“崩坍”(collapse)和“复原”(revial)效应(如图 4.1所示)，原子布居数开始作衰减振荡，尔后保持常数，经一段时间之后开始振荡，显然这是一种量子现象，这也正是 J-C 模引起人们兴趣的所在. 进一步将上述 J-C 模推广到三能级原子的场合，结果表明这种广义的 J-C 模仍然是精确可解的量子体系，它呈现出崩坍——复原的量子现象和其它新的特性.

4.2 Dressed 原子

在激光出现之后，强光与原子相互作用一直是个重要的课题，例如共振荧光就是原子在强光场作用下自发辐射的行为. 在量子理论中研究这一类问题，由于强场与原子的相互作用哈密顿量足够大，以致通常的微扰论不再适用，必须寻找新的处理问题的方法. 强场与原子相互作用体系的哈密顿量为

$$H = H_A + H_F + H_I \tag{4.2}$$

式中 H_A 为原子的自由哈密顿量，其本征态为 $|g\rangle$ 和 $|e\rangle$，H_F 是自由电磁场的哈密顿量. 其本征态为 Fock 态 $|n\rangle$，H_I 为场—原子的相互作用哈密顿量. 如果我们将场和原子作为一个整体，H 为其“自由”哈密顿量，而求出相应H的本征值和本征态，那么这些本征态构成的函数空间应是 H_A 函数空间 $|g\rangle$、$|e\rangle$ 和场 H_F 的函数空间 $|n\rangle$ 的乘积空间，亦即它们乘积的线性组合，这时H 的本征态已不再是纯属于原子或者电磁场. 我们把“场 + 原子”的整体看作是一类新的原子，亦即是包着电磁场的原子，称之为 dressed 原子 (即穿上一层电磁外衣的原子)，H 的本征态便是自由 dressed 原子的本征态，它显然不同于由 H_A 所描述的自由原子(裸原子)的本征态.

寻找 dressed 原子本征态的方法有两种，一是将H分解成两个运动常数部分，$H = H_\text{I} + H_\text{II}$. 且要求 $[H_\text{I}, H_\text{II}] = 0$，然后求出 H_I 和 H_II 的共同本征态；二是找到一种幺正变换 T，使得

$T^{-1}HT$ 对角化，从而求出H的本征值和本征态，T称为 dressed 变换.

Dressed 原子提供了一种处理强场与原子相互作用的有效方法(非微扰方法)，例如我们已经应用此法来处理多模场与多能级原子相互作用的问题.

此外，dressed 原子还可以看成是一类新的原子，可进一步讨论它与其它弱场相互作用，此时弱场的作用可按微扰理论来处理. 例如当 dressed 原子与真空场相互作用，结果便是共振荧光，当 dressed 原子与弱电磁场相互作用，它对电磁场会产生吸收和放大的作用. 这些结果都为实验所证实. 至于 dressed 原子是否可以用来研究其非线性的光学过程，这个问题正在研究中.

4.3 压缩态(squeezed state)

我们知道有两类光源：浑沌光和相干态，就光场的噪声特性而言，相干态具有最小噪声，这个最小噪声乃是真空起伏. 若利用相干态光场来进行精密的测量，其测量准确度必然受到真空起伏的限制，以引力波的探测为例，据估算引力波引起宏观振子的位移量比起振子处于真空态的起伏小得多，因而无法被探测出来. 可见量子噪声限制着相干态光场在微弱信号检测等方面的应用. 那么能否找到新的光场，其噪声特性可比相干态还好？这就是压缩态光场.

若令 $a=x_1+ix_2$. 则相干态光场的起伏是 $\Delta x_1=\Delta x_2=\frac{1}{2}$，在相空间中相干态的测不准起伏呈现为圆状，它是最小测不准波包. 当然最一般的测不准态并不一定是相干态. 两个正交位相振幅算符的均方起伏乘积为最小，但不相等，这种态称为压缩相干态，或者双光子相干态，或最小波包态，俗称为压缩态. 在更普遍的意义上讲，压缩态是泛指一个正交位相振幅算符的起伏比相干态相应分量的起伏小的量子态，它不一定是压缩相干态. 这里

我们仅讨论压缩相干态.

单模压缩态定义为

$$|\alpha,\xi\rangle = D(\alpha,\alpha^*)S(\xi)|0\rangle \tag{4.3}$$

其中D和S分别为平移算符和压缩算符:

$$D(\alpha,\alpha^*) = \exp(\alpha a^+ - \alpha^* a) \tag{4.4}$$

$$S(\xi) = \exp\left[\frac{1}{2}\xi a^{+2} - \frac{1}{2}\xi^* a^2\right] \tag{4.5}$$

$$\xi = r\cdot\exp(i\theta),\ \alpha = |\alpha|\exp(i\varphi)$$

式中r为压缩参数，θ为压缩角.

我们引进关系$Y_1 + iY_2 = (x_1 + ix_2)\exp\left(-\frac{i\theta}{2}\right)$，不难算出，

$$\left.\begin{aligned}\Delta Y_1 &= \frac{1}{2}e^{-r},\\ \Delta Y_2 &= \frac{1}{2}e^{r}.\end{aligned}\right\} \tag{4.6}$$

可见当$r>0$时在Y_1分量上的噪声小于真空起伏$\left(\frac{1}{2}\right)$,而当$r<0$时，Y_2分量上的噪声小于真空起伏. 当然某个分量上噪声的减小是以另一个分量上的噪声增大为代价的. 压缩态的测不准范围显然与位相有关，在位相空间里呈椭圆形状(如图4.2所示).

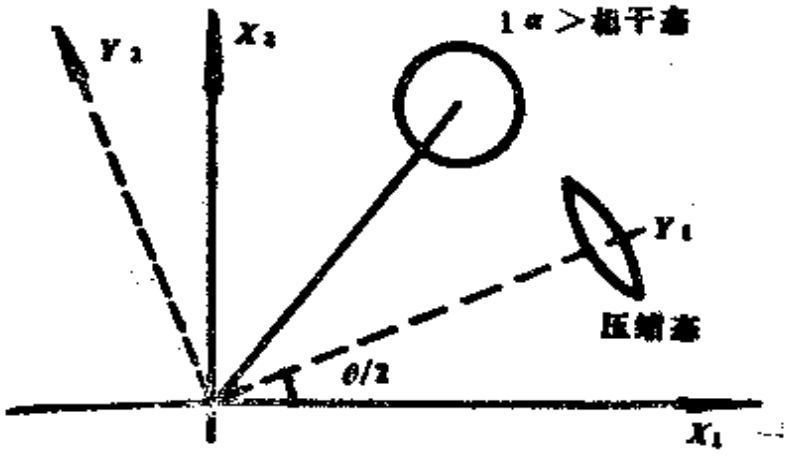


图4.2 相干态和压缩态

压缩态具有与相干态不同的量子统计特性，由于它有较好的

噪声特性，可望在光通信、弱信号检测、高精度的干涉仪等方面获得重要的应用.

受迫简谐振子可以产生相干态，而压缩态的产生一般应采用非线性光学过程，理论上业已证明，四波混频、参量放大、J-C模、共振荧光、双光子吸收、二次谐波、自由电子激光器和heper-拉曼过程均可以产生压缩态. 实验上已有若干小组观察到压缩光场. 第一个证实压缩态存在的实验是Bell实验室于1985年底完成. Texas大学的一个小组采用参量过程产生压缩态，某个分量上的噪声比真空起伏降低60%以上. 看来压缩态光场的实验研究和应用开发将会更迅速地展开.

4.4 非经典光场

光场是量子场，如果量子场的全部统计性能由某个经典统计体系所等效，则这样的量称为"经典光场"，具体地说，经典光场(用 ρ 描述)应当存在正定、非奇异的 P 表示，例如相干态和热光场均是经典光场. 对于经典光场而言，其统计特性受到某种制约，如

$$g^{(2)}(0)\geqslant 1 \tag{4.7}$$

$$\Delta x_i \geqslant \frac{1}{2},\ i=1 \text{ 或 } 2 \tag{4.8}$$

$$\Delta n \geqslant \bar{n},\ \bar{n}=\langle a^{+}a\rangle \tag{4.9}$$

式中 $g^{(2)}(0)$ 为二阶相干度，Δx_i 为光场某位相振幅起伏，Δn 为光场的光子数起伏. 如果某量子光场，其统计特性违背了上述某个制约条件，那么我们就说，该光场是非经典光场，相应的效应为非经典效应. 例如违背(4.7)式的情况，即

$$g^{(2)}(0)<1$$

称为反聚束效应；违背(4.8)式而使 $\Delta x_i<\frac{1}{2}$ ($i=1$ 或 2)，称为压缩效应；违背(4.9)式的分布称为亚泊松分布. 这三种非经典效应

已为实验所证实.

非经典效应是光场量子特性的反映，不存在有任何经典的对应物. 相应的非经典光场，其P表示必然不存在，换句话说，光场的P表示或者非正定、或者比δ函数更奇异，于是P便失去作为经典概率分布函数的意义，因此我们可以用量子场的P表示是否存在来作为经典场和非经典场的判据. 我们曾提出一种关于非经典光场的普遍判据. 借助于这个判据，不仅可以判别由ρ表征的光场其P表示是否存在，而且还能分析P表示的非正性和奇异性的情况. 我们发现，反聚束效应在真空态处呈现出奇异性，而压缩态则在相空间中处处表现出奇异性. 有趣的是迄今所研究的三种非经典场其P表示均是由于比δ函数还奇异而不存在，但尚未发现其P表示为非正定的非经典光场. 于是人们自然会提出这样的问题，即是否还有新的非经典效应尚未被人们揭示出来？这正是量子光学今后要解决的问题之一.

总而言之，由上述的分析，我们希望强调这样一种看法，即以激光诞生为转折点的近代光学，以光场的相干性、非线性和量子性作为其发展的主要特征. 当前光学物理面临的重要任务是在量子电动力学的框架下重新研究光与物质的相互作用，尤其是非线性相互作用过程，以揭示更多新的效应，从而对光的本质有更深刻更全面的理解.

第三篇　原子物理

金怀诚　编著

1 Rutherford的核式原子模型

原子模型向我们展示原子构造的特征图像. 例如，它是一个实心的球，还是空心的球？电子和正电物质是如何分布的，这个体系为什么是一个稳定的体系等等. Rutherford的核式模型首先给了我们一个经得起实验检验的简明图像，不过在许多重要问题上还需要在量子力学的框架内进行修改与阐述.

1.1 模型提出时的物理背景

核式模型是在1911年提出的，当时已经知道所有物质都是由原子组成的，这方面有很多实验证明. J. J. Thomson的实验又确证了原子内必定存在电子. 但一般材料都呈中性，所以原子内部必定同时存在与电子总电量相等的正电荷. 另外，电子的质量很轻，原子质量主要由正电物质供给，留下的问题就是正电物质和电子是如何分布的以及这种分布何以是稳定的.

Thomson模型(1898)，即葡萄干布丁模型就是试图回答这样的问题. 其思想基础完全遵循经典理论. 在该模型中，正电物质均匀分布在一个小球内，电子镶嵌在这种正电"冻胶"中并处在平衡位置(见图1.1). 一旦受到激发，电子在其平衡位置附近振动，从而发出相应频率的辐射. 频率的计算如下文所示.

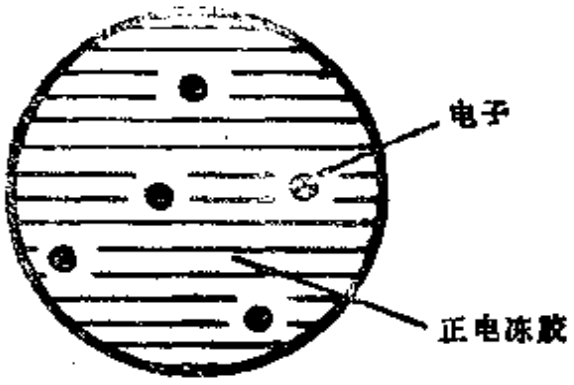


图 1.1

根据电磁学的知识，在一个均匀充电的球内任意一点的电势

$V(r)$ 可写作：

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{2R}\left(\frac{r^2}{R^2}-3\right),\ r<R \tag{1.1}$$

式中 R 为球的半径，r 是球内任意一点离球心的距离．由此可得到电子谐振中的力常数 k，

$$k=\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{R^3}. \tag{1.2}$$

因此电子的谐振频率 ν 为，

$$\nu=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}=\frac{1}{2\pi R}\sqrt{\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 R}}, \tag{1.3}$$

这里 m 是电子质量．

Lenard 利用高能电子束对 Thomson 模型进行了实验检验．按这模型的预计，电子难以穿透原子．但是与此相反，电子很容易穿过原子，看来原子内部是空虚的．

1.2 Rutherford 的 α 粒子散射实验和原子的核式模型

Rutherford 在实验中发现，当 α 粒子穿过金箔时，产生了 Thomson 模型绝不能想象的大角散射的几率．Rutherford 不禁惊呼起来：这对我来说是有生以来最最不可思议的事件，就象用一颗 15 吋的炮弹打到手纸上，而炮弹却被弹回来击伤了炮手一样不可思议．Rutherford 的这种慨叹，正是由于他将电子看作散射中心，而电子本身又很轻，于是只能引起 α 粒子的小角散射．而 α 粒子大角散射则奠定了核式原子模型的实验基础．

根据 α 粒子散射实验，Rutherford 提出了核式模型．该模型一反 Thomson 模型的提法，认为正电荷集中在很小的体积内，α 粒子就是受到这个小小的核的库伦势的作用而散射．计算表明，由此确实可以得到符合实验的大角散射．

核的半径实际上就是确定如何量度正电荷分布的边界，也就

是它们分布的体积大小.

当α粒子离原子核足够远时，仅仅受核的库伦排斥，当二者接近到某一距离后，α粒子除了上述库伦作用以外，还受到核力的吸引作用，这时它和核之间的相互作用就不能用库伦定律来描写了. 人们所指的核半径就是库伦定律尚能成立时的α粒子与核之间的最小距离. 图1.2表示了核的库伦势和核子势随距离的变化$V(r)$，图中r_0是我们前面定义的核半径，r_0的量级为10^{-13}—14^{-14}米.

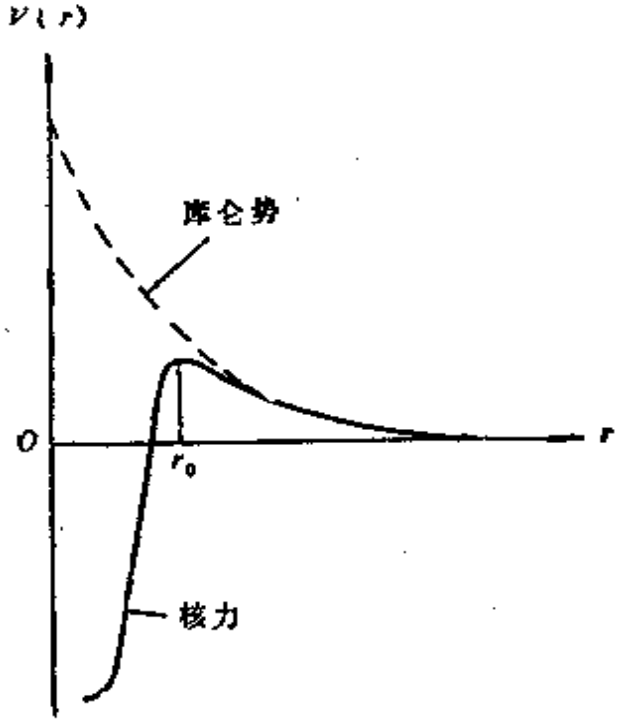


图 1.2

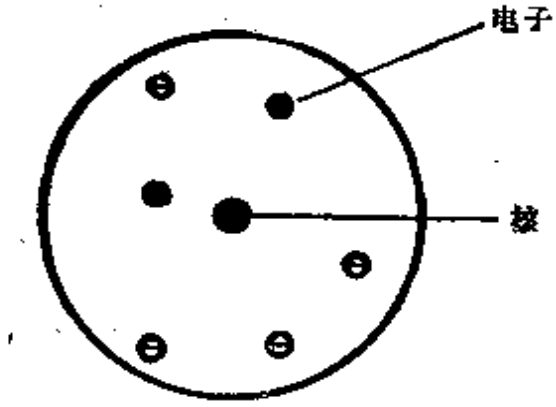


图 1.3

Rutherford根据实验提出的核式原子模型可以形象地表示在图1.3中. 集中了正电物质和几乎全部原子质量的核处于原子的中央，电子环绕在核的周围，在原子内大部分空间都是空虚的.

1.3 核式模型的稳定性

在核式原子模型中没有Thomson模型的“冻胶”来保持电子处在平衡位置，为了使电子不致落入原子核，即维持原子的稳定性，电子必定不断运动，这里最自然的设想就是行星图像. 但是带电粒子的行星轨道运动，在经典理论中将不断辐射能量，电子

最终沿螺旋轨道陷落到原子核中，原子崩塌．这个困难尖锐地揭示了经典理论(包括轨道运动的概念)在原子世界的不适应性．

1.4 带电粒子的小角散射

Rutherford 根据他的核式模型，利用经典力学得到了一个非常著名的微分截面公式，与实验吻合得很好．但是公式看来是比较繁杂的，难于记忆．下面我们介绍的处理方法，将使计算大大简化，虽然，在细节上不十分精确，可是对物理问题的考虑直截了当．所得的结果也足以用来指导对带电粒子的小角散射的实质分析．

考虑一个质量为 m 和电荷为 e 的轻粒子受到电荷为 Ze 的重粒子的散射，求非相对论情况下的经典散射截面．首先利用量纲法写出散射截面的大致形式：将上述的轻重粒子看成一个系统，其内部的一切物理过程决定于这两个粒子本身的物理量，即入射粒子的质量 m 和电荷 e 及其速度 v，重粒子的电荷 Ze，这里我们将重粒子的质量看成无限大并略去其作用．散射截面 σ 的量纲为 L^2，根据库伦定律知道 σ 依赖于 Ze^2．我们可以利用 m，v，Ze^2 构成能够导出 L^2 量纲的表达式：$(Ze^2/mv^2)^2$．因此 σ 应当具有如下形式：

$$\sigma(\theta)=\left(\frac{Ze^2}{mv^2}\right)^2 f(\theta), \tag{1.4}$$

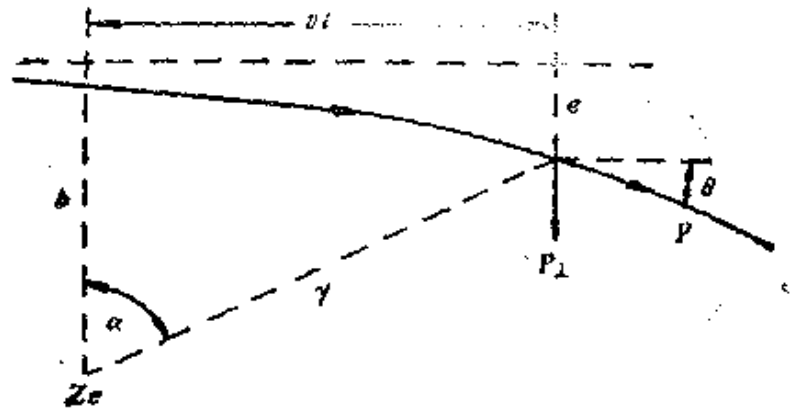
其中 θ 是散射角，$f(\theta)$ 是无量纲的．θ 也是一个无量纲的量，它与瞄准距离 b 有关，由此推得 θ 的形式：

$$\theta(b)=\frac{Ze^2}{mv^2 b}, \tag{1.5}$$

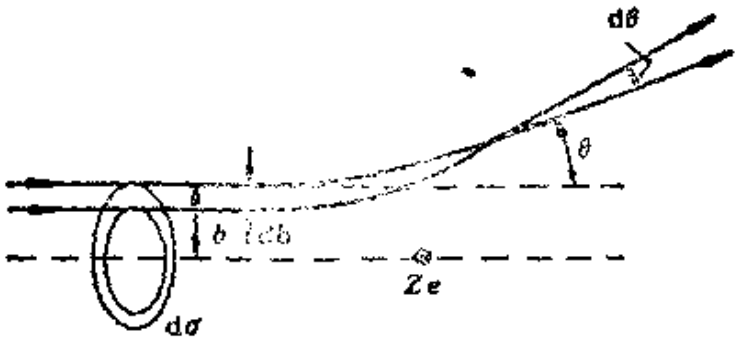
即

$$b=\frac{Ze^2}{mv^2\theta}. \tag{1.6}$$

根据微分截面 $d\sigma$ 的定义并参照图 1.4(b)，有



(a)



(b)

图 1.4

$$d\sigma = bdbd\varphi \approx b\left|\frac{db}{d\theta}\right| d\theta d\varphi = b\frac{\sin\theta\, d\theta d\varphi}{\sin\theta}\left|\frac{db}{d\theta}\right| \approx b\left|\frac{db}{d\theta}\right| d\Omega. \quad (1.7)$$

利用(1.6)式得到

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Ze^2}{mv^2}\right)^2 \frac{1}{\theta^4}, \quad (1.8)$$

其中利用了 $\sin\theta \approx \theta$,(当 $\theta \ll 1$ 时). Rutherford α 粒子的散射公式为:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Ze^2}{mv^2}\right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)}. \quad (1.9)$$

比较(1.8)式和(1.9)式，两者非常相似.

上面 $\theta(b)$ 也可以通过下面的近似方法求得.

根据图 1.4(a),

$$P_\perp = \int_{--}^{\infty} F_\perp \mathrm{d}t = \int_{--}^{\infty} \frac{Ze^2}{r^2} \cos\alpha \, \mathrm{d}t$$

$$= \int_{--}^{\infty} \frac{Ze^2 b \mathrm{d}t}{(b^2+v^2t^2)^{3/2}} = \frac{2Ze^2}{bv}\int_0^{\infty} \frac{\mathrm{d}x}{(1+x^2)^{3/2}}$$

$$= \frac{2Ze^2}{bv}, \tag{1.10}$$

其中利用了变量变换 $x = \tan y$. 参看图 1.4(a) 有:

$$P_\perp = P\sin\theta \simeq mv\theta, \tag{1.11}$$

于是得到,

$$\theta(b) \approx \frac{2Ze^2}{mv^2 b}. \tag{1.12}$$

最后可导出,

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = \left(\frac{2Ze^2}{mv^2}\right)^2 \frac{1}{\theta^4}. \tag{1.13}$$

2 Bohr-Sommerfeld 理论

Rutherford 提出的核式结构模型，形象一点说，只给原子绘制了一幅正确的、简明的草图. 原子的精确的面貌和行为，有待于进一步研究和描绘. Bohr 在这方面迈出了重要的一步.

Bohr 开始他的事业之初面临两个有关原子结构的重要问题：Rutherford 的原子结构的稳定性和原子辐射光谱的解释. 当时，实验已经为建立这个理论准备了丰富的素材，理论上也有了重要进展.

2.1 理论提出时的物理背景

a) Planck的量子理论已经建立，量子谐振子的能量写作$nh\nu$.

b) Rutherford 的核式原子模型已经确立.

c) 已经总结出氢和类氢光谱的经验规律：Ritz 公式和组合原理.

1) Ritz 公式

$$\nu = Z^2R\left(\frac{1}{m^2}-\frac{1}{n^2}\right),\ m,n=\text{整数},m<n \qquad (2.1)$$

ν：原子光谱波数，Z：原子序数，R：Rydberg 常数.

2) 组合原理

一个线系两条谱线之间的频率差必定是另一线系的某一谱线的频率. 图2.1是氢原子头三个谱项的示意图.

$$\nu_A-\nu_B=\nu_C \qquad (2.2)$$

如图 2.1 所示，ν_A 和 ν_B 均属于 Lyman 系，而 ν_C 则属于 Balmer 系.

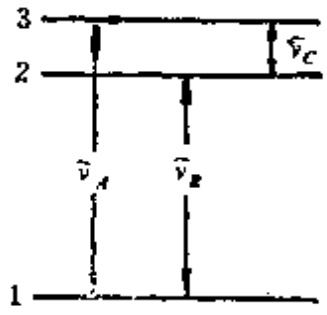


图 2.1

2.2 Bohr 的基本假设

从实质上来说，Bohr 的功绩在于将 Rutherford 的原子模型和 Planck 的量子理论结合了起来.

首先，让我们来看看由上文引述的物理背景能得到哪些推论.

a) 根据核式原子模型，电子必定绕原子核不断运动，最简单的情形显然是平面圆运动.

b) 为了解释原子的稳定性，电子必定有稳定的轨道和相应的稳定状态，正如量子谐振子一样，存在一个个分立的能级.

c) Ritz 公式很容易解释为 b) 中所述的能级之间的差，而组合原理是微观世界的能量守恒律.

接着，我们引述 Bohr 本人为其原子理论所作的基本假设，线光谱的量子理论基于下列基本假设：

①一个原子系统能够并且只能经常地处在一系列相应于分立能量值的状态中；因此该系统的任何能量变化，包括电磁辐射的吸收和发射，必定是由于这些态之间的完全跃迁引起的. 这些态将称为系统的"定态".

②两个定态之间跃迁时吸收和发射的辐射是"单频"的并且有下列关系式给出的频率：

$$E' - E'' = h\nu, \tag{2.3}$$

其中 h 是 Planck 常数，E' 和 E'' 是两个被考察的态的能量值.

此外，为了确定稳定轨道，Bohr 还利用了对应原理，后来则由 Sommerfeld 发展并采用了量子化条件来完成这一任务. 量子化条件的普遍公式可写作

$$\oint P\mathrm{d}q = n\hbar, \quad n = 1, 2, \cdots \tag{2.4}$$

对于圆运动，简单地写为，

$$|\boldsymbol{P}_1| = mvr = n\frac{h}{2\pi} = n\hbar, n = 1, 2, \cdots \tag{2.5}$$

其中 v 是电子的速率，电子的机械频率 ν_e（在单位时间内转多少圈）为，

$$\nu_e = \frac{v}{2\pi r} \tag{2.6}$$

由此得到，

$$\nu_e = \frac{4\varepsilon_0 E_k}{e^2}\sqrt{\frac{2E_k}{m}} \tag{2.7}$$

其中电子动能 $E_k = \frac{1}{2}mv^2$，同时由分析力学知道

$$2E_k = -U \tag{2.8}$$

其中 U 是电子的势能，于是系统的总能量 $E = -E_k$，而结合能 $W = -E = E_k$，最后得到

$$\nu_e = \frac{4\varepsilon_0 W}{e^2}\sqrt{\frac{2W}{m}} \tag{2.9a}$$

另一方面利用 Ritz 公式，即第 2 个假设的具体形式，得到电子由第 n 个轨道跃迁到第 $n-1$ 个轨道时产生的辐射频率 ν_r。

$$\nu_r = cR\left(\frac{1}{(n-1)^2} - \frac{1}{n^2}\right) \tag{2.10}$$

其中 c 为光速，R 为 Rydberg 常数，当 $n \gg 1$ 时，

$$\nu_r = \frac{2cR}{n^3}. \tag{2.11}$$

这时可以应用对应原理 $\nu_e = \nu_r$，

$$\frac{2cR}{n^3} = \frac{4\varepsilon_0 W}{e^2}\sqrt{\frac{2W}{m}}. \tag{2.12}$$

第 1 假设告诉人们每个轨道对应一个能量分立值，并利用 Ritz 公式将该能量写作，

$$W = \frac{chR}{n^2}. \tag{2.13}$$

代入(2·11)式，可得

$$R_\infty = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c}, \quad R \propto m. \tag{2.14}$$

我们在上式中将R改写为R_∞是为了表明在推导中将原子核的质量看成是无限大的. 最后得到:

$$W = -E_n = \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{me^4}{2\hbar^2 n^2}, \quad E_n \propto m, \tag{2.15}$$

$$r_n = 4\pi\varepsilon_0 \frac{\hbar^2 n^2}{me^2}, \quad r_n \propto \frac{1}{m}. \tag{2.16}$$

$$r_1 = a_0 = 4\pi\varepsilon_0 \frac{\hbar^2}{me^2}$$

$$= 0.529\,\text{Å}; \tag{2.17}$$

即 Bohr 半径，基态能量，

$$E_1 = -13.6\text{eV}. \tag{2.18}$$

2.3 几项修正

1）对核电荷数 $Z \neq 1$ 的类氢离子的修正

$$E_n' = Z^2 E_n = -Z^2 \frac{13.6}{n^2}\,\text{eV},$$

$$a_0' = \frac{a_0}{Z} = \frac{0.529}{Z}\,\text{Å}, \tag{2.19}$$

其中带撇“′”的诸量是相应各量改正后的值.

由 Ritz 公式可知，当Z增大时谱线向短波方向移动.

2）对有限核质量的修正

对于有限核质量M的情形，公式(2.14)—(2.17)的电子质量m应改写为电子—原子核系统的折合质量$\mu = \dfrac{mM}{m+M}$. 由公式(2.15)—(2.16)可知，重同位素相对于轻同位素而言，其辐射谱线紫移，轨道和 Bohr 半径减小.

3）对原子核体积为有限值的修正

这项修正对重元素的影响较大，其后果是使谱线向红方向移动. 关于这个问题，我们将在后面(第　页)作比较详细的分析.

2.4 Bohr 理论的成功与失败

1) Bohr 理论的成功

i) Frank-Hertz 实验直接证明了原子系统存在分立能级；

ii) 满意地解释了 Ritz 的经验公式；

iii) 对毕克林系的成功解释，即 He^+ 离子光谱中表现的对 Z 的修正；

iv) 原子光谱中的同位素效应.

2) Bohr 理论的失败

玻尔理论在问世之初由于其巨大的成功促使人们对它进行积极研究和应用，这样反而加速了其根本缺陷的暴露和失败.

现在看来 Bohr 理论在原则上是错误的. Bohr 假设中把两个不相容的理论揉合在一起，再则从量子力学出发，在原子世界根本不可能存在经典意义上的轨道和行星模型. 按照 Heisenberg 测不准原理 $\Delta r \Delta p \geqslant \hbar$，在基态氢原子中电子在 Bohr 半径的范围内到处都有滞留几率. 因此，Bohr 的行星图像应当代之以 Heisenberg 的星云图像.（见图 2.2）. 尽管如此，Bohr 理论得出的一些重要结果却是正确的，如氢原子的基态能量，Bohr 半径等等都和量子力学完全一样. 很多物理学家把这视为一个谜.



(a) (b)

图 2.2

Bohr半经典理论描写了最简单的单电子原子的粗略特性，为原子提供了一个易于想像的模型. 因为这个模型生动活泼，人们虽然摒弃了它的作为原子结构的严肃解释的力学部分，却在心底里保留了 Bohr 的图像.

2.5 Sommerfeld 对 Bohr 理论的发展和角动量量子数 n_φ 和磁量子数 m 的引入

Sommerfeld 将 Bohr 理论推广到椭圆轨道情况. 为了描写椭圆轨道的形状引入角量子数 n_φ. 同时还引入方向量子数(磁量子数)m, 以指明轨道平面在空间中的取向.

由于库伦力的形式是$\propto\frac{1}{r^2}$,只要 n 相同,轨道的形状, 即 n_φ, 并不影响状态的能量, 即 n_φ 不同, 但能量相等, 这称为动力学简并. 当空间完全均匀没有特殊方向时, 轨道取向也无从分辨, 于是状态关于量子数m也是简并的. 这称为几何简并.

Wilson, 石原, Sommerfeld 分别提出了普遍的量子化条件

$$\oint P\mathrm{d}q = n\hbar,\ n=1,2,\cdots \tag{2.20}$$

在圆轨道情形下, 上式简化为

$$mvr = n\hbar,\ n=1,2,\cdots \tag{2.21}$$

式中(2.20)中 P 是广义动量, q 是广义坐标.

众所周知, 在量子力学中 n_φ 改换成 l, 二者的取值是不同的: $n_\varphi = n, n-1, \cdots\ 1; l = n-1, n-2, \cdots, 0$.

如果考虑到相对论效应的修正, 将导致关于 n_φ 的简并消除. 电子在圆形轨道上运动时, 速率是均匀的. 但当它取椭圆轨道时, 速率时时改变,因此质量的相对论修正也不断改变,这将带来两个后果: 轨道形状不一样,即 n_φ 不一样, 相对论修正也不一样, 能量也随之不一样, 于是关于 n_φ 的简并消除. 再者, 轨道不再是闭合的, 而是多周期的, Bohr 理论只能处理闭合轨道.

2.6 量纲法导出基态氢原子的重要物理量

量纲法利用了一种特别明晰直观的推理方法, 以求取出我们

想得到的各个量.孤立原子的能量,大小等等应当取决于原子本身固有的性质，诸如电子电荷 e 和核电荷 Ze（此处 $Z=1$），电子的质量 m，本来还应考虑原子核的质量 M，这里为了简单起见，认为 $M\to\infty$，从而略去其效应. 仅仅利用上述诸量并不能构成长度 (L)，速度 (LT^{-1}) 和能量 (L^2MT^{-2}) 的量纲.但是目前处理的问题涉及到量子效应，必须引入 Planck 常数 $\hbar$. 下面将 $e,m,\hbar$ 的量纲分别列出(CGSE)，

$$e^2\sim MT^{-2}L^3,\quad m\sim M,\quad \hbar\sim MT^{-1}L^2 \tag{2.22}$$

由此可以立即得到，

电子速度：　$$v=\frac{e^2}{\hbar}; \tag{2.23}$$

Bohr 半径：　$$a_0=\frac{\hbar^2}{me^2}; \tag{2.24}$$

基态能量：　$$E_0=-\frac{1}{2}\frac{me^4}{\hbar^2}. \tag{2.25}$$

为了使得上述公式的形式更加简洁，便于记忆，引入原子单位（a. u. Hartree原子单位）是合适的.在原子单位中令 $\hbar=m=e=1$. 于是 Bohr 半径 $a_0=1$a. u.，氢原子基态能量 $E_1=-\frac{1}{2}$a. u.，电子速度 $v=1$a. u. $=ac$，即 $c=137$a. u..

思考题：电压 1a. u. = 多少伏特？电场 1a. u = 多少伏特/米？ 1 秒 = 多少 a. u.？

2.7 原子核有限体积引起的修正和μ介子原子

1）原子核有限体积效应

在计算氢原子问题中，将它的核看作点电荷. 实际上核是有一定的大小的，核内外的势能形式也不一样. 当电子足够靠近核时，要考虑到核的有限大小及核电荷的分布情形. 假定核是一个

均匀带正电的球，那末像第1章中讨论Thomson模型中所提到的，势能有如下的形式(见图2.3).

$$V(r)=\begin{cases}-\dfrac{Ze^2}{r}, & r>R\\ \dfrac{Ze^2}{R}\left(\dfrac{r^2}{2R^2}-\dfrac{3}{2}\right), & r<R\end{cases} \tag{2.26}$$

这里的R是核的半径. 可见，当电子有机会在核内停留时，系统的能量会有修正.

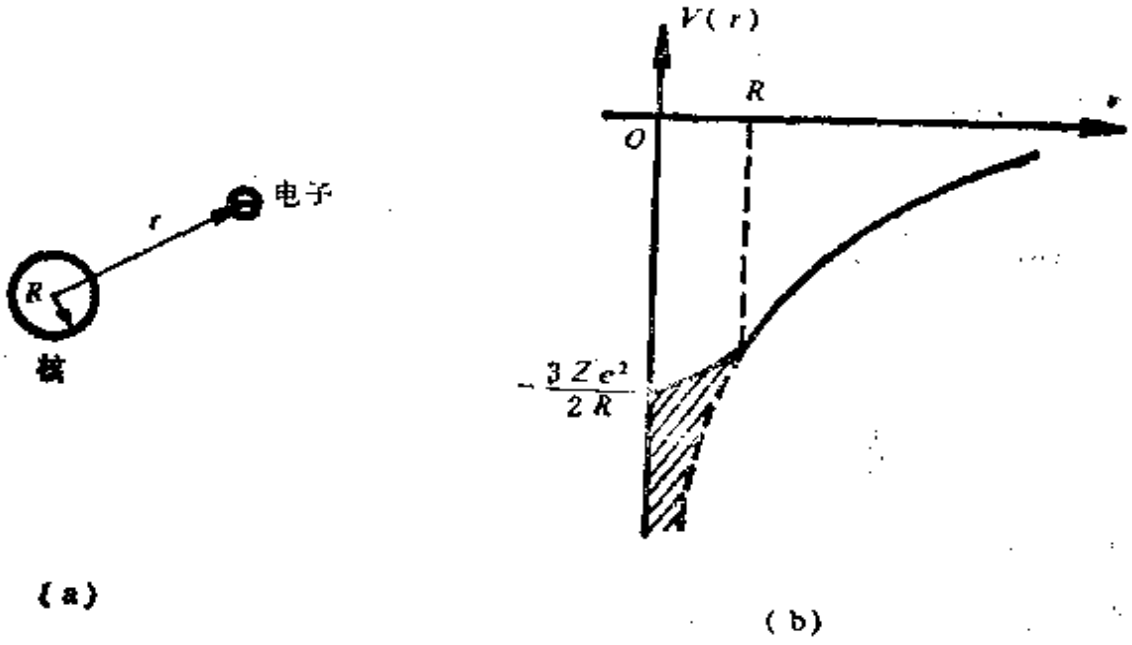


图2.3

在求一级能量修正时，将核内势能偏离核外势能的值作为微扰. Hamiltonian可以写作，

$$H=H_0+H'. \tag{2.27}$$

其中H_0为未受微扰时的Hamiltonian，H'为，

$$H'=\begin{cases}0, & r>R\\ \dfrac{Ze^2}{R}\left(\dfrac{r^2}{2R^2}-\dfrac{3}{2}+\dfrac{R}{r}\right), & r<R\end{cases} \tag{2.28}$$

能量的修正值$\Delta E=E-E_0(=13.6\text{eV})$：

$$\Delta E=\int \mathrm{d}\tau\, \psi_{100}H', \tag{2.29}$$

其中φ_{100}为类氢原子基态波函数：

$$\left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}}\exp(-Zr/a_0). \tag{2.30}$$

最后得到

$$\Delta E \simeq \frac{2}{5}Z^4\frac{e^2}{a_0}\left(\frac{R}{a_0}\right)^2 = \frac{4}{5}Z^4|E_0|\left(\frac{R}{a_0}\right)^2. \tag{2.31}$$

积分中利用了 $R \ll a_0$. 对于氢原子有,

$$\Delta E \approx 4.5\times10^{-10}E_0 \approx 6\times10^{-9}\text{eV}, \tag{2.32}$$

核的大小正比于核子的数目 A，并且一般 $A \approx 2Z$，即:

$$R(A,Z) \propto A^{\frac{1}{3}} \propto Z^{\frac{1}{3}}, \tag{2.33}$$

$$\Delta E(Z) \propto Z^{14/3}, \tag{2.34}$$

$$\frac{\Delta E(Z)}{E_0(Z)} \propto Z^{8/3}. \tag{2.35}$$

例如对 Pb($Z=81, A=203$)的K电子来说，按此公式计算的能量修正值达 8.25eV.

同位素位移 E_s，可以通过求 ΔE 对A的微商得到:

$$E_s = \frac{\mathrm{d}\Delta E}{\mathrm{d}R}\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}A}\Delta A = \frac{2}{3}\frac{\Delta A}{A}\Delta E. \tag{2.36}$$

例如，对 $A=203$ 和 $A+\Delta A=205$ 的情形，同位素位移 E_s 为:

$$E_s = 0.00656\Delta E = 6.14\times10^{-7}|E_0|. \tag{2.37}$$

2) μ 介子原子

简单的 Bohr 理论也可用来说明 1952 年发现的 μ 介子原子. 在这种原子内，有一个电子被质量约为 207 倍的 μ 介子所取代，这类原子体积特小，比典型的原子核线度大不了多少.

μ 介子带电荷 e，质量为 $206.8m$，这里 m 是电子质量，半衰期为 $T_{1/2}=2.2\cdot10^{-6}$s. 在其衰变前可能束缚在原子的外层轨道上. 当它向内层轨道跃迁时将发射具有原子跃迁频率的光，谱线属于 Röntgen 射线区.

如前所述，原子中的轨道半径 $r_n \propto \frac{1}{m}$，因此 μ 介子原子的

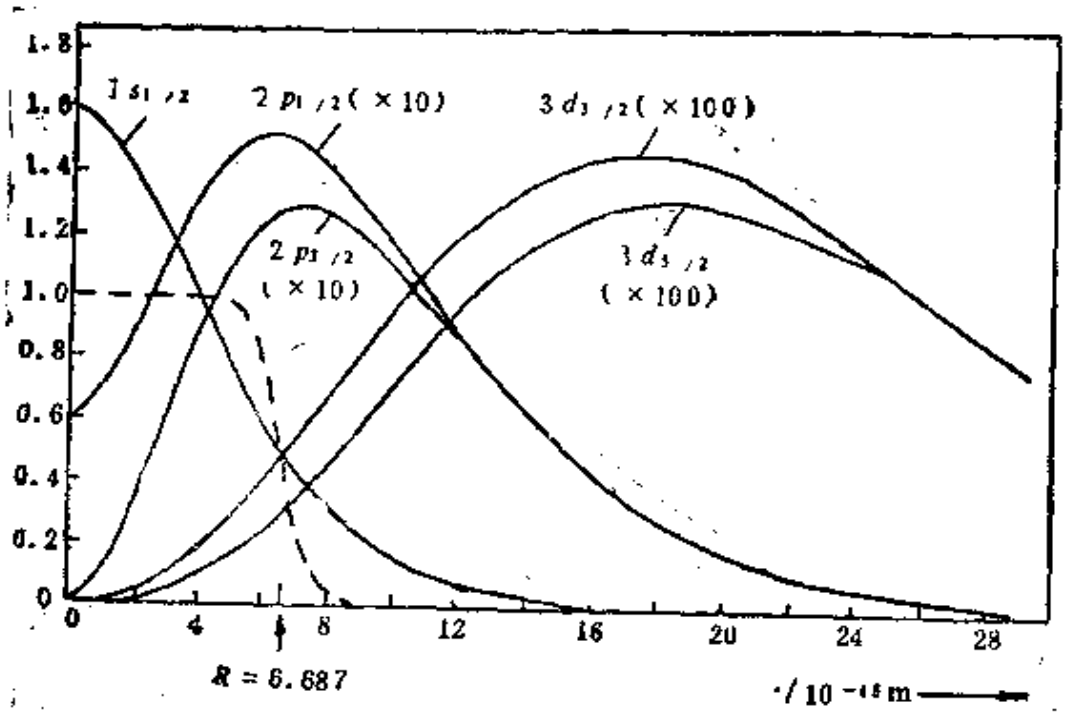


图 2.4

$r_n(\mu)$ 比正常原子半径 $r_n(e)$ 小 207 倍左右. 因为 μ-介子可以和核靠得很近，所以能借助它来研究核势的细节. 图 2.4 表示 μ 介子铅原子的某些轨道上的几率分布(实线)，图中虚线表示核电荷的分布. 这些轨道有显著部分穿入原子核或紧靠原子核. 一方面由于 μ 介子非常靠近核电荷，束缚能和激发能很高；另一方面原子核的体积效应十分显著.

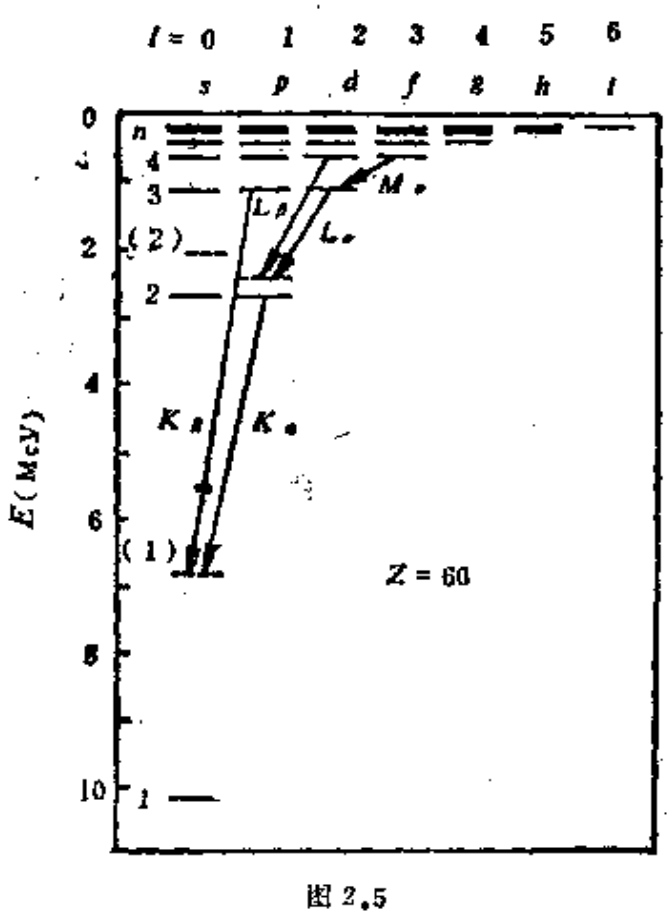


图 2.5

图 2.5 是原子序数为 60 的 μ 介子原子的谱项. 图中实线表示点

核的谱项，虚线表示在对核的有限体积修正后的谱项．显然，这种修正使谱线红移．

2.8 电子偶素和粲偶素

电子偶素和粲偶素这两个系统十分类似，它们又都类似于氢原子系统，但是他们比氢原子系统更对称．例如电子偶素，电子和正电子质量相等．

研究自然力的最方便的对象是由互相吸引而束缚在一起的两体系统．例如，为了观测重力，地球和月亮构成了最容易理解的系统．由一个电子和一个质子组成的氢原子，一直是检验电磁力理论的不可缺少的依据．而由一个质子和一个中子构成的氘核是研究原子核中的作用力的一个典型系统．而由一个重夸克束缚一个同样重的反夸克组成的夸克偶素是研究色力的适当系统．这种作用于夸克偶素中的力是目前已知的最强的力，是一切核力的基础．

由一个正电子(电子的反粒子)和受正电子束缚的电子构成的电子偶素在某些方面可说是最简单的两体系统了．它和氢原子一样是凭借电磁力维系在一起的，但其结构却比氢原子更对称，即组成该系统的两个元粒子的大小和质量都是一样的．现已查明电子偶素的一些态，在每个态中电子和正电子有唯一的运动方式，从而每个态有不同的能量．根据能态谱有可能推断出电磁力的某些特性．

就其结构来说，夸克偶素(粲偶素是其中的一类)十分类似于电子偶素．在夸克偶素中被束缚的夸克和反夸克的大小和质量也相等．在夸克偶素中允许的运动方式也类似于电子偶素的运动方式，因而预料存在相同的能态谱．在过去数年中，科学家们已找到了超过十个这样的态．在定性上，它们和电子偶素态完全符合．另一方面，夸克偶素系统比电子偶素系统要小十万倍，而它的总质量或能量要大 3000—10000 倍．此外，夸克偶素谱的细节

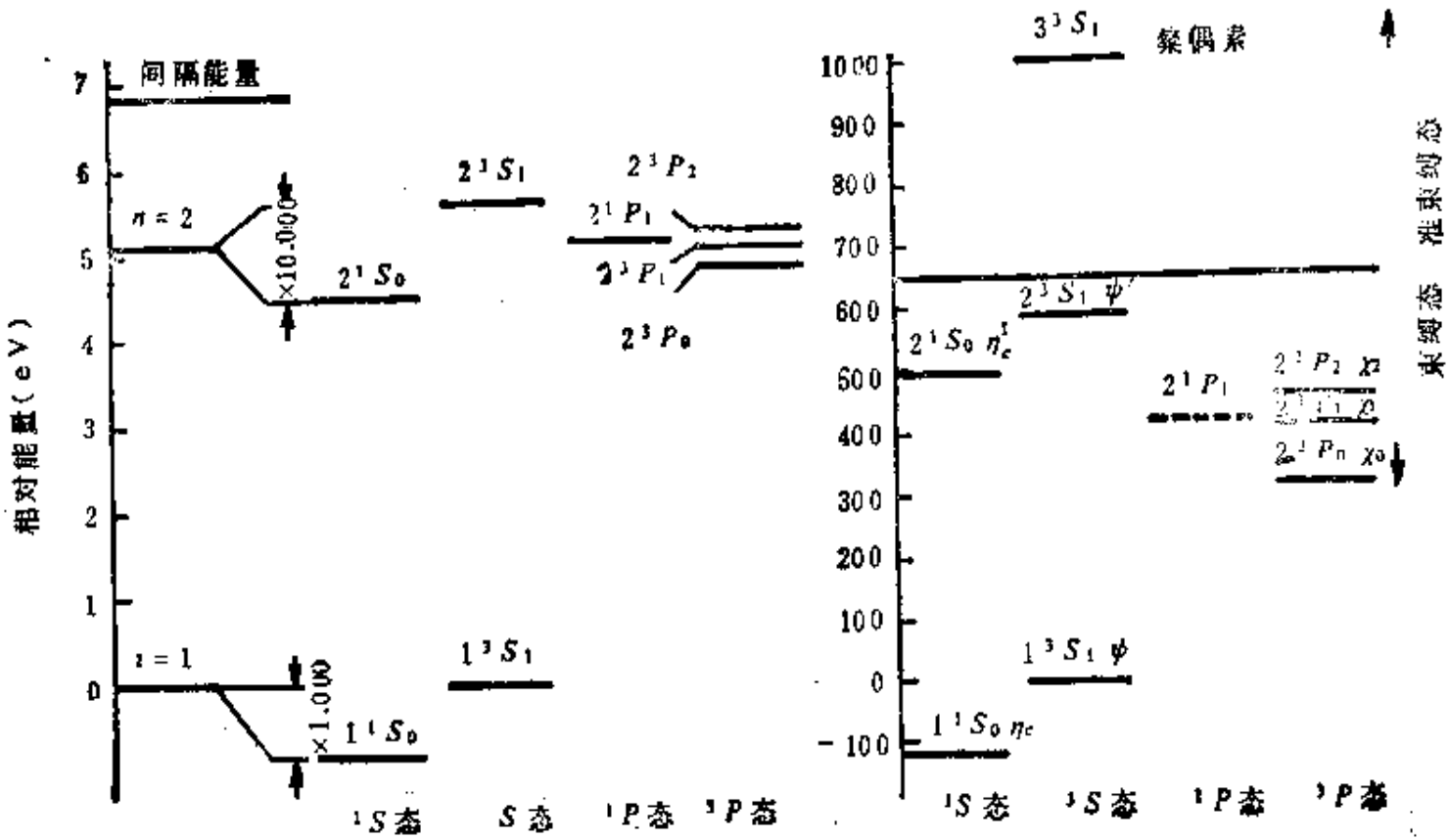

相对能量(eV)
间隔能量
n = 2
×10.000
2¹S₀
2³S₁
2³P₂
2¹P₁
2³P₁
2³P₀
n = 1
×1.0130
1¹S₀
1³S₁
¹S态
S态
¹P态
³P态
3³S₁
核偶素
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
−100
2³S₁ ψ′
2¹S₀ η_c²
2¹P₁
2³P₂ χ₂
2³P₁ χ₁
2³P₀ χ₀
1³S₁ ψ
1¹S₀ η_c
实验态
准实验态
¹S态
³S态
¹P态
³P态

图 2.6

明显地表明，色力不仅比电磁力强得多而且也复杂得多．为了避免相对论引入的复杂性，我们研究重夸克的束缚系统．丁肇中所发现的J粒子，即ψ粒子属于这类系统，是一种粲夸克偶素$c\bar{c}$．c和$\bar{c}$分别是粲夸克和粲反夸克．J粒子的总质量或能量为3095 MeV．下面我们用图2.6表2.1来对照电子偶素和粲偶素的物理特性．

图2.6是电子偶素和粲偶素的能态谱．两个能态谱十分相似，但是在粲偶素中能量差的标度粗略地大1亿倍．在电子偶素中角动量的不同耦只会引起很小的能移（图中的垂直标度夸大标出），至多是束缚能的1/5000；但是，在粲偶素中能移要大得多．所有给出的能量以1^3S_1态为基准．电子偶素的束缚能是6.8 eV．在$J(\psi)$的能量以上633MeV，粲偶素变成准束缚，因为这时它能衰变成D^0和$\bar{D}^0$介子．在实验上还没有探测到粲偶素的2^1P_1态．

表 2.1　电子偶素和粲偶素物理特性对照

	电子偶素	粲　偶　素
1.总质量或能量 束缚能	$\sim 2\times 0.51$MeV $13.6\text{eV}/2=6.8\text{eV}$	$J(\psi)$粒子 3095MeV
2.线度	$2\times 0.53\text{Å}=1.06\text{Å}$	电子偶素线度的10万分之1
3.组元粒子带	电荷	色荷，红、蓝、绿三类
4.结合力	电磁力	色力
5.基础理论	量子电动力学 QED 准确描写	量子色动力学 QCD 指导性描写
6.力的传递者	虚光子，1种中性	胶子，8种带色荷
7.精细结构常数	$\alpha\approx\frac{1}{137}$	α_s的值相当大，随着粒子间的距离增大而增大
8.湮灭方式	参见(图2.7)	

图2.8表示了色力和电磁力随粒间距的变化，表明了电磁力遵循反比于距离平方的规律．因此在半对数坐标中呈一直线．色力在极小的距离看来也是遵循这样的规律；但当距离超过10^{-13}cm后，色力趋于一恒定值，与距离无关．由夸克偶素得到的数据，约为16吨（John Richardson模型）．据此，将两个夸克彻底分开需

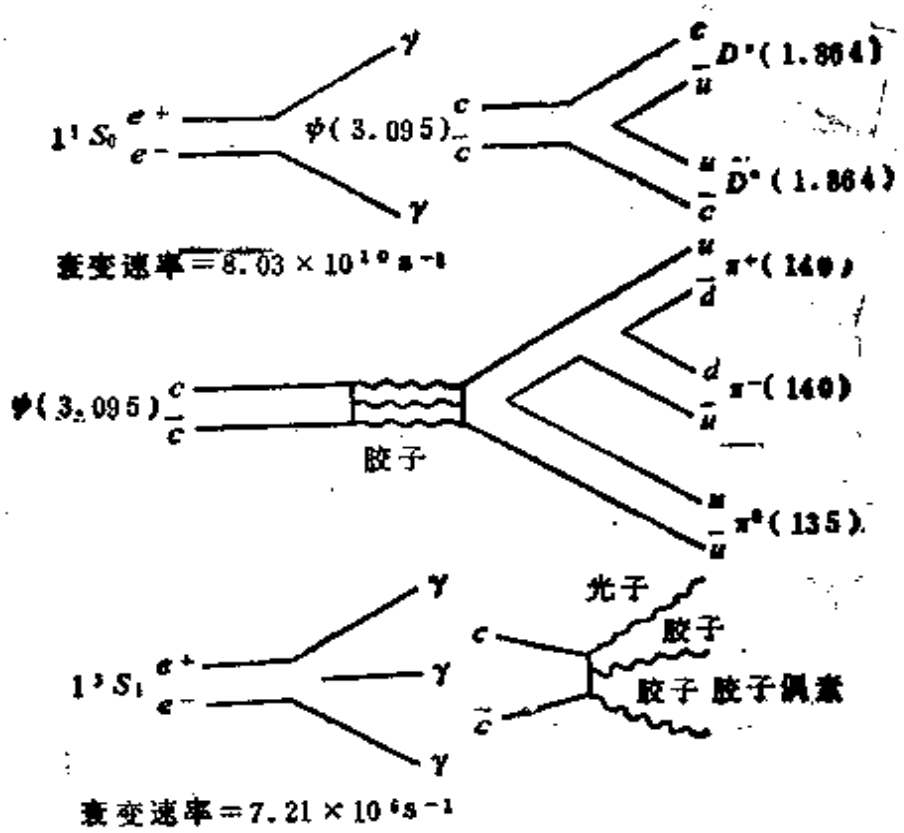


图 2.7

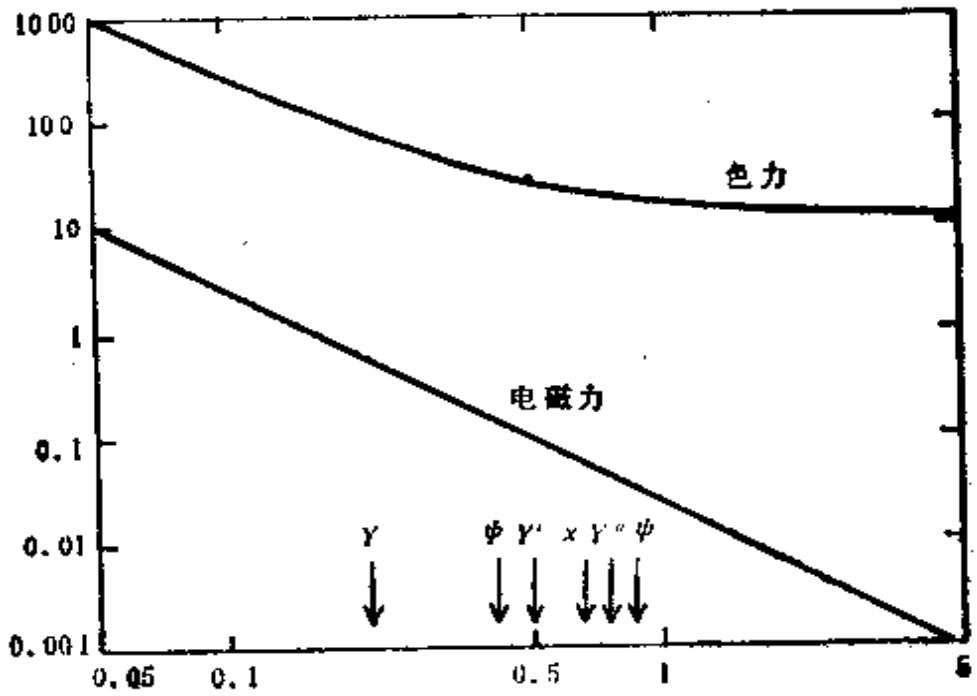


图 2.8

要作无限大功的，所以我们不可能得到单个的夸克，

3 碱金属原子和光谱的精细结构

3.1 碱金属原子及其光谱

本章考虑在核之外存在一个以上的闭壳层和一个价电子的原子. 我们仍可以由氢原子模型出发来研究它的物理特性，不过，在这种情况下应当以原子实(即核加闭壳层的总称)代替类氢系统中的原子核. 于是，我们可以把所有的碱金属原子都看成是具有原子实的单电子原子. 实际上，这种处理是有实验基础的. 所有碱金属原子的光谱都有相似的结构，只是彼此间相应的谱线发生了能移. 谱线的波数仍然可写作两项之差，但是谱项中的 n 已偏离整数. 谱项 T_n 写作，

$$T_n = \frac{R}{n^{*2}}, \tag{3.1}$$

其中 n^* 不是整数，但接近某个整数.

对碱原子通常观察到 4 个线系，以 Li 原子为例，这 4 个线系的波数 ν_n 可表示如下：

主线系 (n p→2s)
$$\nu_n(P) = \frac{R}{(2-\Delta_s)^2} - \frac{R}{(n-\Delta_p)^2}, \quad n = 2,3,\cdots \tag{3.2a}$$

锐线系 (ns→2p)
$$\nu_n(S) = \frac{R}{(2-\Delta_p)^2} - \frac{R}{(n-\Delta_s)^2}, \quad n = 3,4,\cdots \tag{3.2b}$$

漫线系 (nd→2p)
$$\nu_n(D) = \frac{R}{(2-\Delta_p)^2} - \frac{R}{(n-\Delta_d)^2}, \quad n = 3,4,\cdots \tag{3.2c}$$

基线系 (nf→3d)
$$\nu_n(F) = \frac{R}{(3-\Delta_d)^2} - \frac{R}{(n-\Delta_f)^2}, \quad n = 4,5,\cdots \tag{3.2d}$$

其中 Δ 与主量子数 n 和角量子数 l 有关.

碱金属原子的谱线都是多重结构的，其中主线和锐线系二者是二重结构，漫线和基线两个线系是三重的.

公式(3.2)的形式和类氢原子情形十分相似，不过分母已不是整数. 如果式(3.2a)—(3.2c)中的 Δ_s, Δ_p, Δ_d 均为零的话，三个公式合而为一，就是类氢体系中的 Balmer 系. 这既说明了碱原子和类氢原子的相似性，也表明了原子实对具有不同角动量的轨道的影响，使原来的一条谱线分裂成数个线系. 经典和直观的说明是，由于原子轨道贯穿原子实或屏蔽不完全以及价电子影响下原子实的极化，使价电子感受到的核电荷不是 e 而大于 e. 并且由于原子轨道的形状不同，修正也不一样，从而使具有不同角动量的轨道能量不一样. 根据跃迁的选择法则($\Delta l = \pm 1$)，这些轨道间将发生跃迁，于是出现碱原子中的那些线系. 实际上，从动力学简并的观点来看，更为简明. 在原子实的作用下，作用力的形式偏离了 $\frac{1}{r^2}$，于是简并消除.

碱原子线系的劈裂的解必须引入新的量子数，即自旋量子数 S.

3.2 碱金属和氢原子光谱的精细结构

1) 碱金属原子的总能量

碱金属原子的总能量 E 由下列表达式给出：

$$E = E'_0 + \Delta E_r + \Delta E_D + \Delta E_{ls}. \tag{3.3}$$

其中 E'_0：表示中心力场，也就是原子实贡献的能量，是总能量中最大的一项，它既取决于主量子数 n，也依赖于角动量量子数 l.

ΔE_r：表示相对论效应，即质量随速度变化而引起的修正，其量级 $\sim \alpha^2 E_0$.

ΔE_D：Darwing 项. 电场和电子之间的相互作用的非定域性引起的效应，即电子不仅受所在位置场的影响，同时受其周围线

度等于 Compton 波长的体积内场的影响. 这个修正量的量级为 $E_D \sim \alpha^2 E_0$.

ΔE_{ls}: 自旋—轨道耦合效应，其量级也是 $\alpha^2 E_0$.

式(3.3)中的第 2 至 4 项被称为精细结构，并表示为 $\Delta E_f = \Delta E_r + \Delta E_D + \Delta E_{ls}$.

2) **精细结构 ΔE_f**

根据前面的讨论，精细结构 ΔE_f 包括三项，经计算，分别得到它们的表达式如下：

$$\Delta E_r = \frac{\alpha_2 Z^{*4}}{n^3}\left[\frac{1}{l+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right]E_0, \tag{3.4}$$

$$\Delta E_D = \delta_{l0}\frac{\alpha^2 Z^{*4}}{n^3}E_0, \tag{3.5}$$

以及

$$\Delta E_{ls} = (1-\delta_{l0})\frac{\alpha^2 Z^{*4}}{n^3 l(l+1)(2l+1)}[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]E_0 \tag{3.6}$$

上面公式中的 $Z^* = (Z-s)$，$s \equiv s(l)$，$E_0 = 13.6\text{eV}$. 利用式(3.4)至(3.6)，总能量 E 可以写作，

$$E = -\frac{Z'^4}{n^2}E_0 - \frac{\alpha^2 Z^{*4}}{n^3}\left[\frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right]E_0, \tag{3.7}$$

其中 $Z' = Z - \sigma(l)$ 和 $Z^* = Z - s(l)$.

细精结构中的 ΔE_r 和 ΔE_D 不会引起谱项劈裂，而只能使谱项整体移动. ΔE_{ls} 引起谱项劈裂：

$$\Delta E = \frac{Z^{*4}\alpha^2 E_0}{n^3 l(l+1)}. \tag{3.8}$$

由公式(3.8)可以看到，对大的 Z^* 有大的劈裂. 因此碱金属的

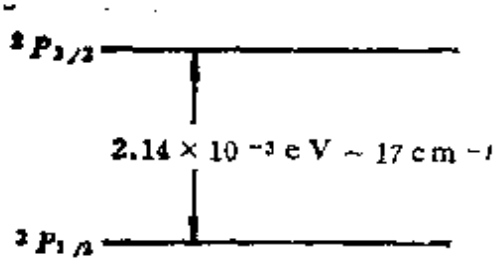


图 3.1

精细结构易于观察. 例如钠 D 线 5890 Å 和 5893 Å 反映 $^2P_{3/2}$ 和 $^2P_{1/2}$ 的裂距: $\nu(5890)-\nu(5893)=17\text{cm}^{-1}$(参见图 3.1).

但对锂原子而言，相应的谱线间隔仅为 0.3cm^{-1}.

3.3 氢原子的精细结构

在这场合 $Z'=Z^*=Z$. 由式(3.7)显然可见，对于同一个 n，只要 j 相等，谱项值就相等，而与 l 无关. 同时，因为 Z 小，精细结构部分要比碱金属情形小得多.

在氢原子光谱的精细结构中有一个非常重要的现象即 Lamb 移动. 根据氢原子的精细结构公式，$2^2S_{1/2}$ 和 $2^2P_{1/2}$ 这两个谱项是简并的，但实际上二者有微小的相对移动，间隔为 0.035cm^{-1}(=1057.8MHz～4.38×10^{-6}eV). 跃迁速率为 2×10^{-10} s^{-1}，相当于寿命为 163 年.

为了比较 Lamb 移动相对于其它劈裂的大小，我们示意地绘出了氢原子中 $n=2$ 的能级的所有劈裂，如图 3.2 所示. 其中 L

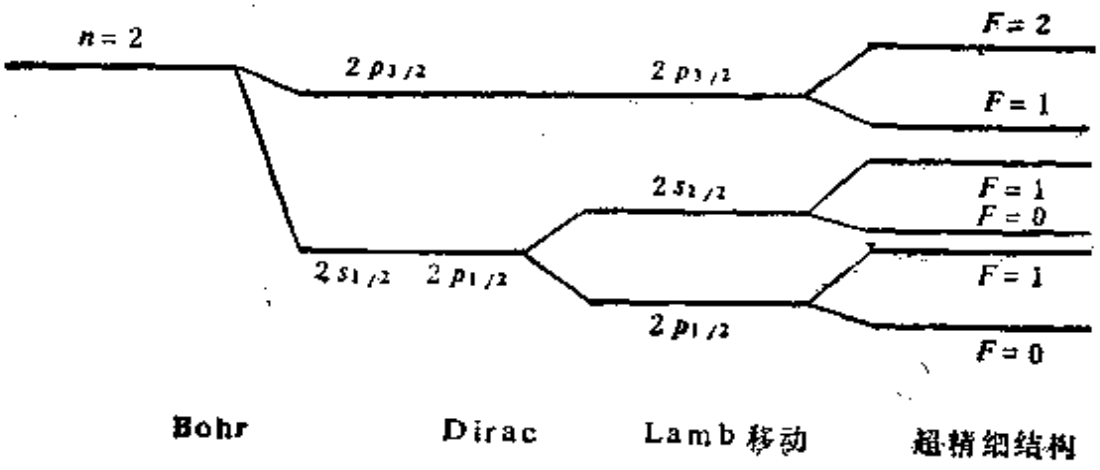


图 3.2

表示 Lamb 移动，F 表示超精细结构，关于超精细结构我们将在

第6章叙述.

实际上，Lamb 移动并非仅仅出现在 $2^2S_{1/2}$ 和 $2^2P_{1/2}$ 之间，而是所有的 $S_{1/2}$ 一谱项都比同一 n 的 $P_{1/2}$ 高出差值 $(P_{3/2}-P_{1/2})$ 的 10%，而 $P_{3/2}$ 比 $D_{3/2}$ 高出差值 $(D_{5/2}-D_{3/2})$ 的 2%. 因此 Balmer 线的第一条谱线 H_α 在线宽 $0.4cm^{-1}$ 的范围包含强度不等的 7 条线. 图 3.3 上部表示 H_α 线的结构，谱项的间隔以 cm^{-1}

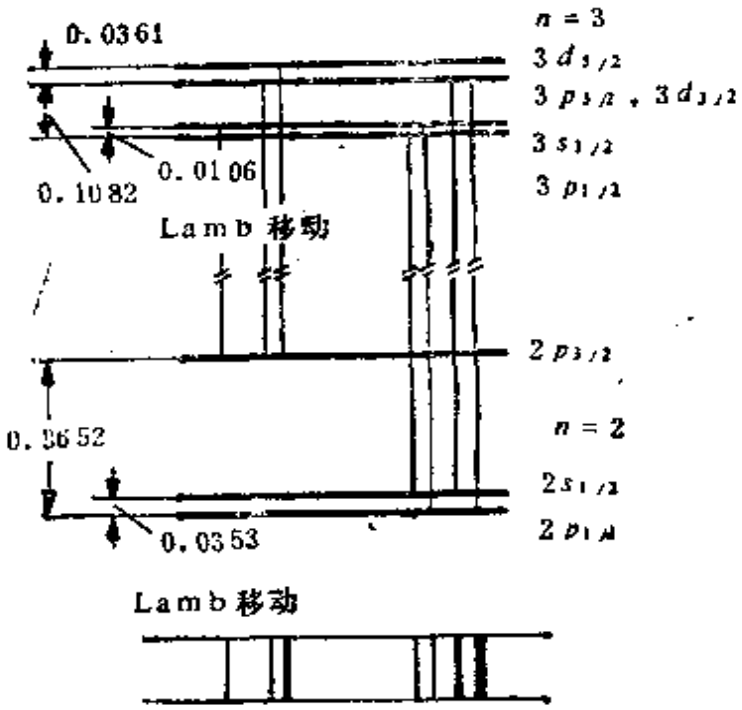


图 3.3

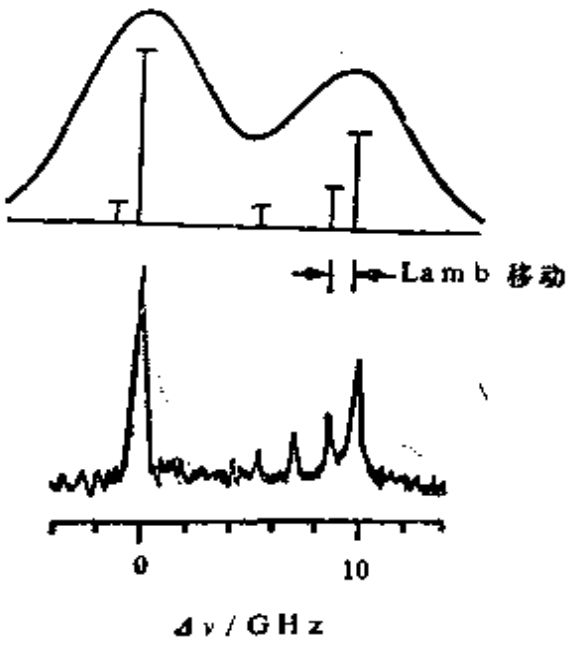


图 3.4

为单位；该图的下部表示预期有的光谱，颜色愈重者愈强. 图3.4 的上部是在有 Doppler 加宽下测到的 H_α 的谱线. 下部是利用无 Doppler 效应光谱方法（利用染料激光器的饱和吸收）得到的可以分辨的 H_α 谱线的单个成分. 对于比较重一些的氢原子，精细结构和 Lamb 移动都比较大，直接光学观测这种劈裂比氢原子情况容易. 图 3.5 表明在没有消除 Doppler 加宽的情形下，其精细结构已经是可以分辨的了. 该图是波长为 1640 Å 的 He^+ 线；谱线 1，2 和 3，4 没有 Lamb 移动.

Lamb 移动的解释必须纳入量子电动力学的理论中. 这个理论认为即使在真空和绝对零度下，电磁场也有非常小的零点涨落，电子以零点运动响应这样的涨落. 实际上一个点电荷弥散在

一个小体积内，其均方半径虽然小，但不为零．电荷分布的弥散性改变了带电粒子和它处在其中的外加场(包括原子核的场)之间的相互作用能．因为 s 电子有比较多的时间滞留在核库伦场最强

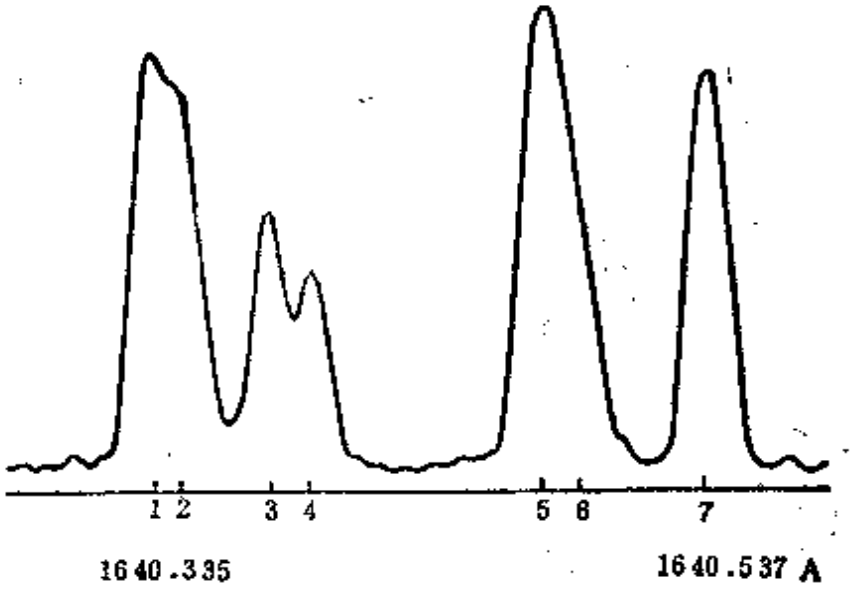


图 3.5

的原子核旁边，所以相互作用能的改变要比其它轨道(例如 p 轨道)电子的能量改变大．结果使 s 电子的能量高于具有相同 n 的 p 电子的能量．图 3.6 表示了 Bohr，Dirac 和量子电动力学

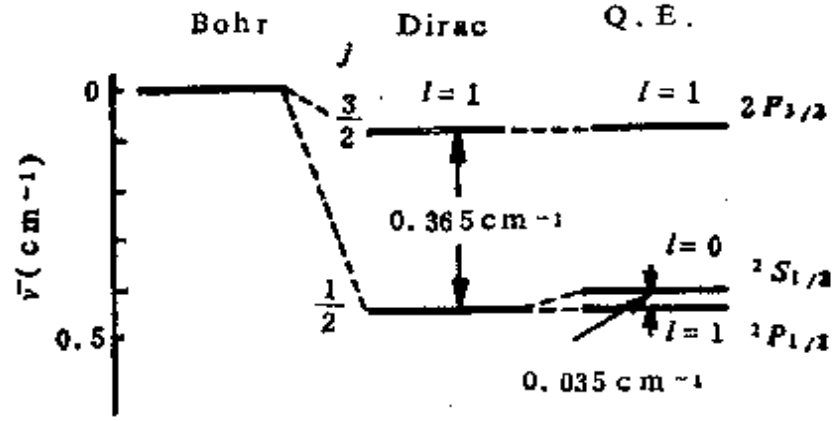


图 3.6

(Q.E)对氢原子 $n=2$ 的能级的预言．

Lamb 移动的观测对量子电动力学的发展有很大意义。

3.4 自旋-轨道耦合能 ΔE_{ls} 的半径典图像

我们可以将电子自旋引起的磁矩记作 μ_s，轨道运动在电子静止坐标中看来，好象 Ze 个电荷运动引起磁矩为 $Z^*\mu_l$，两个磁矩的相互作用能 ΔE_{ls} 可写作，

$$\Delta E_{ls}=\frac{\mu_0}{4\pi}\frac{Z^*\mu_l\cdot\mu_s}{r^3}\boldsymbol{p}_s\cdot\boldsymbol{p}_l. \tag{3.9}$$

其中 μ_0 为真空导磁率，μ_s 和 μ_l 分别是自旋磁矩和轨道磁矩.

$$\mu_s=\frac{\hbar e}{m}\boldsymbol{p}_s\doteq 2\mu_B\boldsymbol{p}_s,\quad \mu_l=\frac{\hbar e}{2m}\boldsymbol{p}_l=\mu_B\boldsymbol{p}_l. \tag{3.10}$$

并且利用 $c^2=1/\mu_0\varepsilon_0$，得到：

$$\Delta E_{ls}=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z^*e^2\hbar^2}{2m^2c^2}\cdot\frac{1}{r^3}\frac{j(j+1)-l(l+1)-s(s+1)}{2}. \tag{3.11}$$

这里 $|\boldsymbol{p}_l|=\sqrt{l(l+1)}$，$|\boldsymbol{p}_s|=\sqrt{s(s+1)}$，$|\boldsymbol{p}_l+\boldsymbol{p}_s|=|\boldsymbol{j}|=\sqrt{j(j+1)}$；$\mu_B$ 是 Bohr 磁子.

3.5 Rydberg 原子

一个高激发原子(或离子)中有一个电子的主量子数非常大，这个电子(或原子)便称为处于“高 Rydberg 态”，该高激发原子则简称为“Rydberg 原子”. 实验室里已制备出 $n\approx105$ 的氢原子，$n\approx104$ 的钡原子；在星际空间中观察到了 $n=301$ 至 $n'=300$ 之间的跃迁.

根据 Bohr 理论，氢原子的能级 E_n 可以写成，

$$E_n=-\frac{1}{2n^2}\text{a.u.} \tag{3.12}$$

碱金属的能级与此十分相似，考虑到原子实的极化效应，可写作，

$$E_n = -\frac{1}{2(n-\delta_{n,l})}\text{a.u.}$$

$$= -\frac{1}{2n^*}\text{a.u.} \tag{3.13}$$

其中 $\delta_{n,l}$ 是量子数亏损. 当 n 增大并且 l 向 n 接近时，$\delta_{n,l}$ 减小，使这种原子体系更接近类氢原子.

当 $n \gg 1$ 时，两个相邻能级的差近似为 $\Delta E(n \to n-1)$.

$$\Delta E(n \to n-1) \approx \frac{1}{n^3}\text{a.u.}. \tag{3.14}$$

当 $n=100$ 时，$\Delta E = 2.72\times10^{-5}\text{eV} \sim 0.21\text{cm}^{-1}$，第 100 个能级的电离能仅为 2.72MeV. ΔE 小决定这种原子的寿命很长，电离能小说明它很容易电离，因此，原来在实验室中很难得到这种高激发态原子. Bohr 本人就曾这样说过：

如果这个理论是正确的，那么我们永远不可能指望观测到氢发射光谱中大量 Balmer 线系的谱线.

但是，时至今日，这种观测已司空见惯. 这一部分归功于技术的改进，其中值得特别一提的是激光技术的发展和应用；另一部分归功于对高激发态原子谱性质的鉴别的改进.

如前所述，Bohr 理论的辉煌年代并没有维持太久，但是对于高激发态原子来说，Bohr 理论都重新显现了它的活力. Bohr 理论中的对应原理仅仅适合于 n 很大的情况，因此 Rydberg 原子的研究开辟了原子物理的一个新领域，即进入19世纪的经典力学和20世纪量子力学之间原来无人涉足的地带. 这个研究领域的引人入胜之处在于可能在经典世界和量子世界之间架起一座桥梁.

Rydberg 原子的研究还有其令人感兴趣的实际意义. 它可应用于激光开发，激光同位素分离，等离子体诊断，射电天文学等等.

3.6 Rydberg 原子的奇特性质

a) 尺寸巨大　半径可达基态原子的 10^6 倍，像细菌那样大，可包容另一个原子.

b) 长寿命　普通激发原子回到基态的时间为 10^{-8}—10^{-7} 秒，Rydberg 原子则长达 10^{-3}—1 秒.

c) 极易受外场影响　普通原子几乎不受电场或磁场的影响.而相当弱的电场会引起 Rydberg 原子的强烈畸变，甚至撕裂.也可以被磁场挤压成意想不到的形状.

表 3.1 列出了 Rydberg 原子的某些性质.

表 3.1　Rydberg 原子的性质

性　质	$n=1$	任意 n	$n=100$
Bohr 半径(cm)	$a_1=5.3\times10^{-9}$	n^2a_1	5.3×10^{-5}
几何截面(cm^2)	$\pi a_1^2=8.8\times10^{-17}$	$n^4\pi a_1^2$	8.8×10^{-9}
束缚能(eV)	$E_1=13.6$	E_1/n^2	13.6×10^{-4}
电子的方均根速度 (cm/sec)	$v_1\approx2.2\times10^8$	v_1/n	2.2×10^6
相邻能级间距(eV)		$2E_1/n^3$	2.7×10^{-5}

3.7 Rydberg 原子的产生方法

1) X^+ 和 Y 之间的电荷转移

$$X^+ + Y \longrightarrow X^{**} + Y^+ \tag{3.15}$$

其中 X^{**} 是 Rydberg 原子. 在这种方法中快速离子 X^+ 束通过气体靶时发生电荷转移碰撞，X^+ 俘获一个电子成为 Rydberg 原子 X^{**}.

2) 电子碰撞激发

$$e + X \rightarrow e + X^{**} \tag{3.16a}$$

$$e + X_2 \rightarrow e + X^{**} + X \tag{3.16b}$$

以一定能量范围的电子束与原子或分子束交叉碰撞. Rydberg 原子以垂直于电子和原子束的方向出射，然后在一定距离上进行检测.

以上两个方法都不受选择法则的限制，但是都不能产生具有单一 Rydberg 态的原子束. 要达到后一目的所需的能量分辨本领目前只有利用光学手段.

3) 光子碰撞法

$$h\nu + X \rightarrow X(n,l) \qquad (3.17)$$

光激发和上述两种方法不一样，此法可以提供高分辨率. 在光激发中将原子选择激发到具有已知主量子数 n 和轨道角动量 l 的单一状态. 大功率可调谐染色激光器的引入革新了这一研究领域.

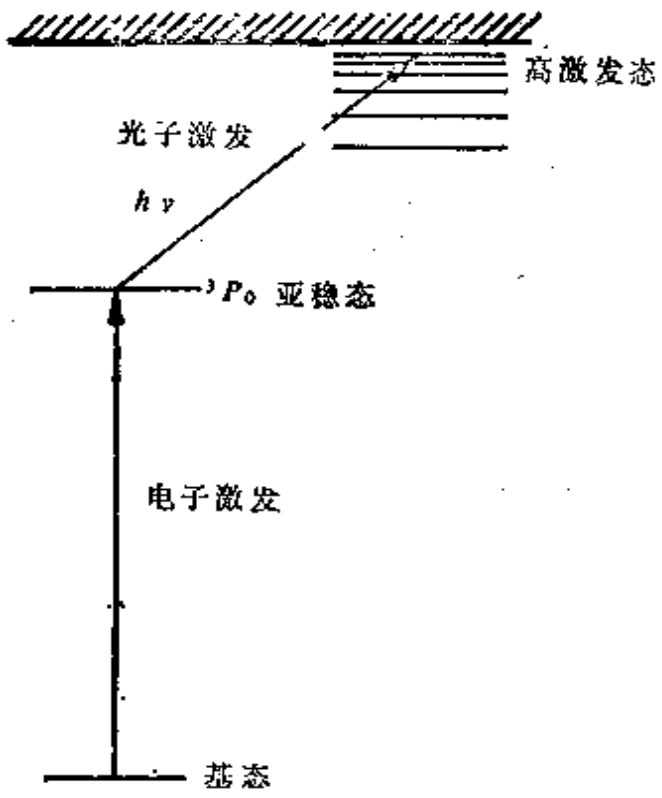


图 3.7

a) 电子，光子分步激发：现在所用的激光器，工作波长范围为 217～950nm，带宽约 10^{-3}nm 即 3.7×10^{-6} eV，最大光子能量为 5.7eV，因此大多数原子，不是采用单光子激发使之从基态跃迁到高量子态，而是分两步走. 其中的一种方法用电子和光子二者来完成高量子态激发，如图 3.7 所示，一束基态氙原子，利用电子将其激发至亚稳态 $^3P_0$，然后以可调谐脉冲染料激光器照射之，结果将它们激发到 $n=8\sim40$ 的 p 和 f 态. f 态的激发显然破坏了选择法则 $\Delta l=\pm1$，事实上跃迁中涉及的一个或两个能级，是混合态.

b) 分步光激发：如图 3.8 所示，利用两个相同的 N_2 脉冲染料激光器将钠分步激发到 Rydberg 态，即高 S 和 D 态．其中一个激光器使 D_1 线 (5890) 饱和，造成 ^3P 态高布居，第二个激光器激发由该态至高 S 和 D 态的跃迁．在这种场合下主量子数 n 在 5 至 40 之间．

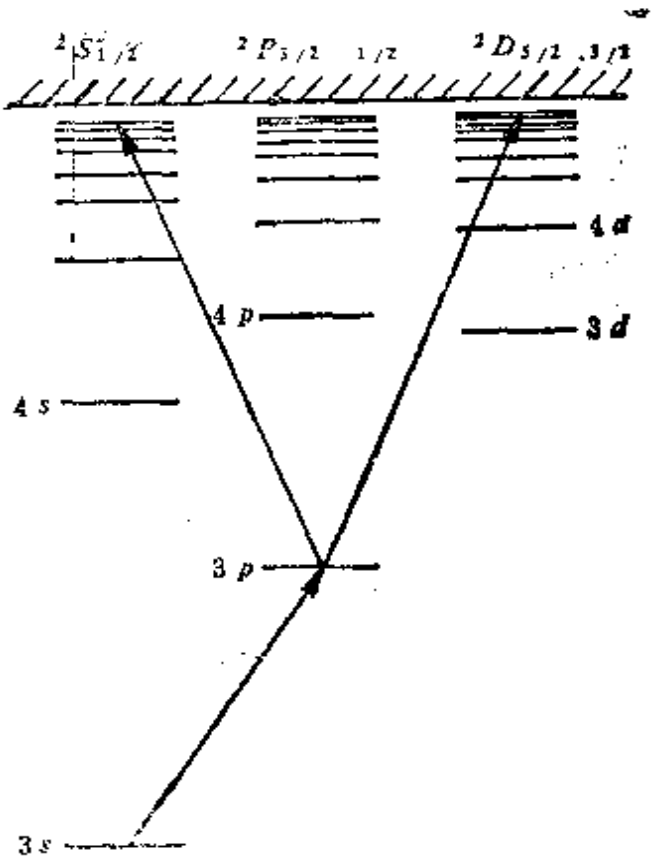


图 3.8

c) Doppler 精细调谐方法，例如，通过改变亚稳态的氢原子束中原子的速度，使得原子的各个激发跃迁和 CW 氩离子激光共振．将这些原子激发至 $H(nl)$．

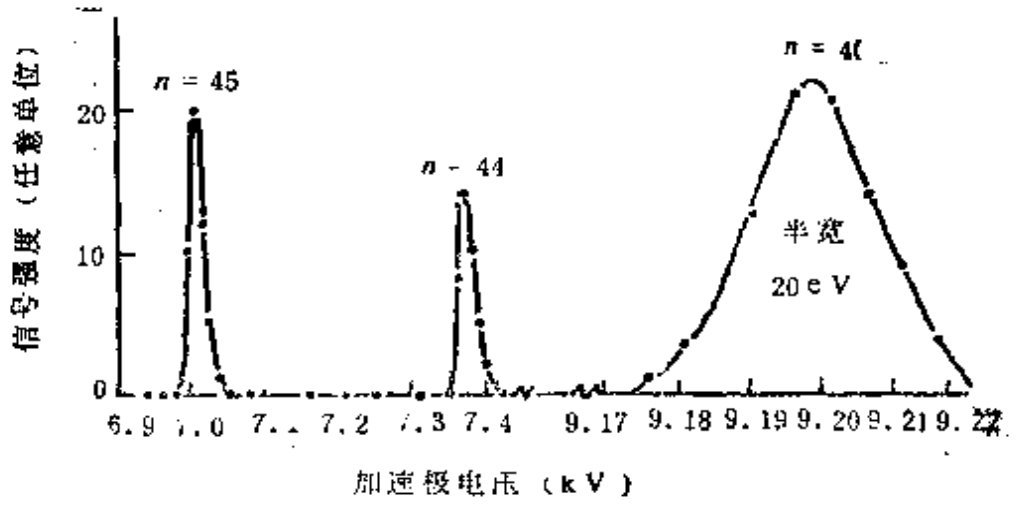


图 3.9

图 3.9 中表示了氢的部分 Doppler 调谐激光激发谱．这里利用氩Ⅲ激光 363.8nm 线诱导 $H(2s)\rightarrow H(n)$ 跃迁．

d) 利用 Stark 效应取得高角动量量子态的布居：以上方法

由于跃迁法则 $\Delta l = \pm 1$ (单光子跃迁) 和 $\Delta l = = 0, 2$ (双光子跃迁) 的限制只能得到低角动量量子态的布居. 为了达到高角动量量子态可以将原子放在电场中进行激发. 以 Na 为例, 在电场中, 原子极化, 那些原来简并的 $l \geqslant 2$的 能级发生移动:

$$\Delta E = 3n(n_1 - n_2)\mathscr{E}/2 \text{ (a.u)} \tag{3.18}$$

这里 $\mathscr{E}$ 是电场强度, n_1 和 n_2 是在抛物线坐标中得来的两个新量子数(Cf. Landau, Quantum mchanics, Pergamon Press 1958, p130—132 和 p251—252): 抛物量子数, 并满足 $n_1 + n_2 + |m| + 1 = n$, 其中 m 是磁量子数. $(n_1 - n_2)$ 称为电量子数. 对于量子数, n_1 和 n_2 没有选择法则, 所以在电场中, 可能发生至一切 n_1, n_2 的 Stark 分量的跃迁. 但是每个 Stark 态和零场中的单个角动量态有绝热对应, 因此可以在电场中进行激发, 然后撤除电场(慢慢减至零), 从而得到所期 l 态的布居.

e) 利用射频场激发, 此法也不受跃迁法则的限制.

3.8 Rydberg 原子的检测

这里主要介绍最普遍的电场电离方法. 在孤立的氢原子中, 电子的势能可写作 $-\frac{1}{r}$ a.u., (参看图 3.10(a)). 当原子置于外电场 E(方向沿 r)中时, 在电场方向上出现势能的马鞍形畸变(图 3.10(b)). 从经典观点看, 只有在电子的能量超过这个能量最大值 V_{max} 时, 才能逸出原子, 从而可以容易地检测到这个电子或遗留下来的正离子. 实际上, 从量子力学来看电子点是有几率通过隧道贯穿离开原子. 但是只有在电子能量接近上述势垒顶点 V_{max} 时, 隧道贯穿的几率才骤然上升. 我们首先求出相应于第 n 个能级 E_n 的临界电场 $\mathscr{E}_c$, 在这个电场中 E_n 的值等于 V_{max}.

$$V_{max} = E_n \text{ a.u.}, \tag{3.18}$$

在外场中, 原子的势能为,

$$V = -\frac{1}{r} - \mathscr{E}, \text{ a.u.,} \tag{3.19}$$

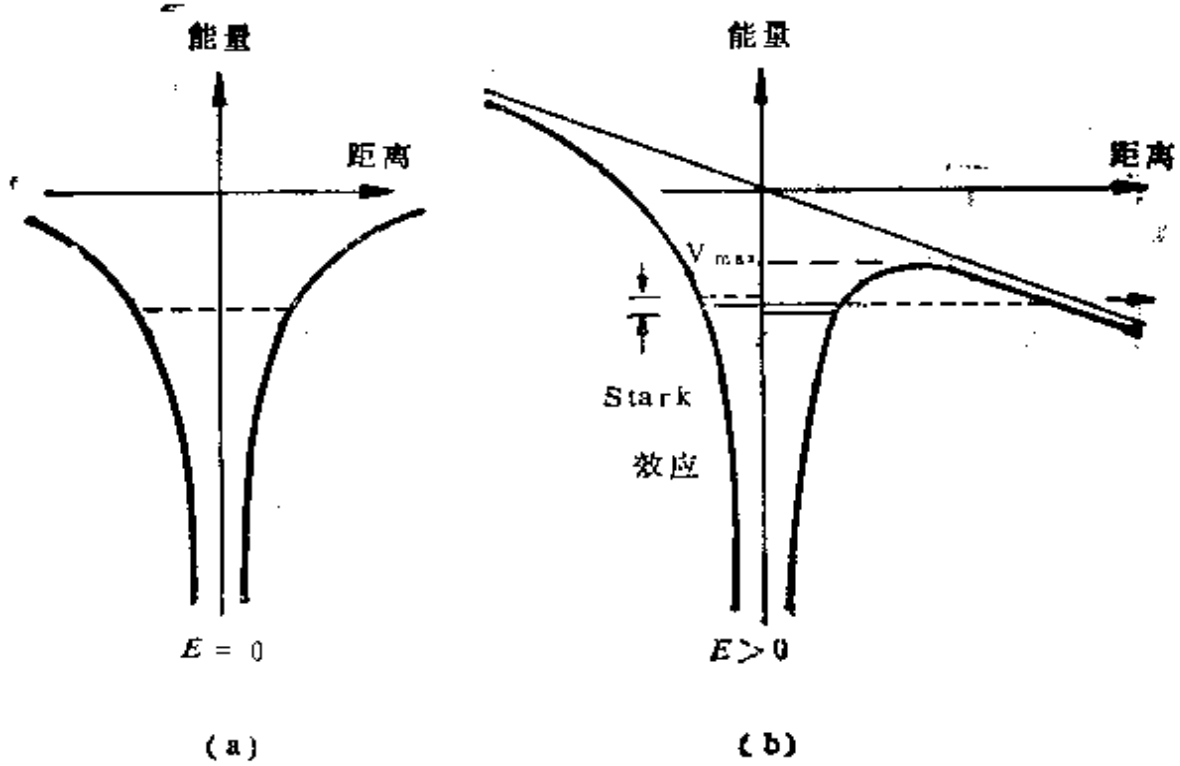


图 3.10

利用$\frac{\partial V}{\partial r} = 0$，求得$V_{max}$，

$$V_{max} = -2\sqrt{\mathscr{E}_c} \text{ a.u.,} \tag{3.20}$$

代入(3.13)，

$$\mathscr{E}_c = \frac{1}{16n^{**}} \text{ a.u.,} \tag{3.21}$$

其中$\frac{1}{16n^*}$a.u. $= 3.2 \times 10^8$V/cm. 图 3.11 是在激发激光脉冲结束后，施加电场在 3μs 的时间间隔内测得的 Xe(28f)的电离信号. 在相应于临界电场$\mathscr{E}_c$处，电离信号骤然上升，然后出现平台，这说明在 3μs 的时间以内所有 Rydberg 原子基本电离完毕. 根据式(3.21)，在对数坐标中$\log\mathscr{E}_c \sim \log n^*$是一条直线. 图 3.12 是氦和氢的实验结果. 对于氢来说理论和实验相符. 图中的W表

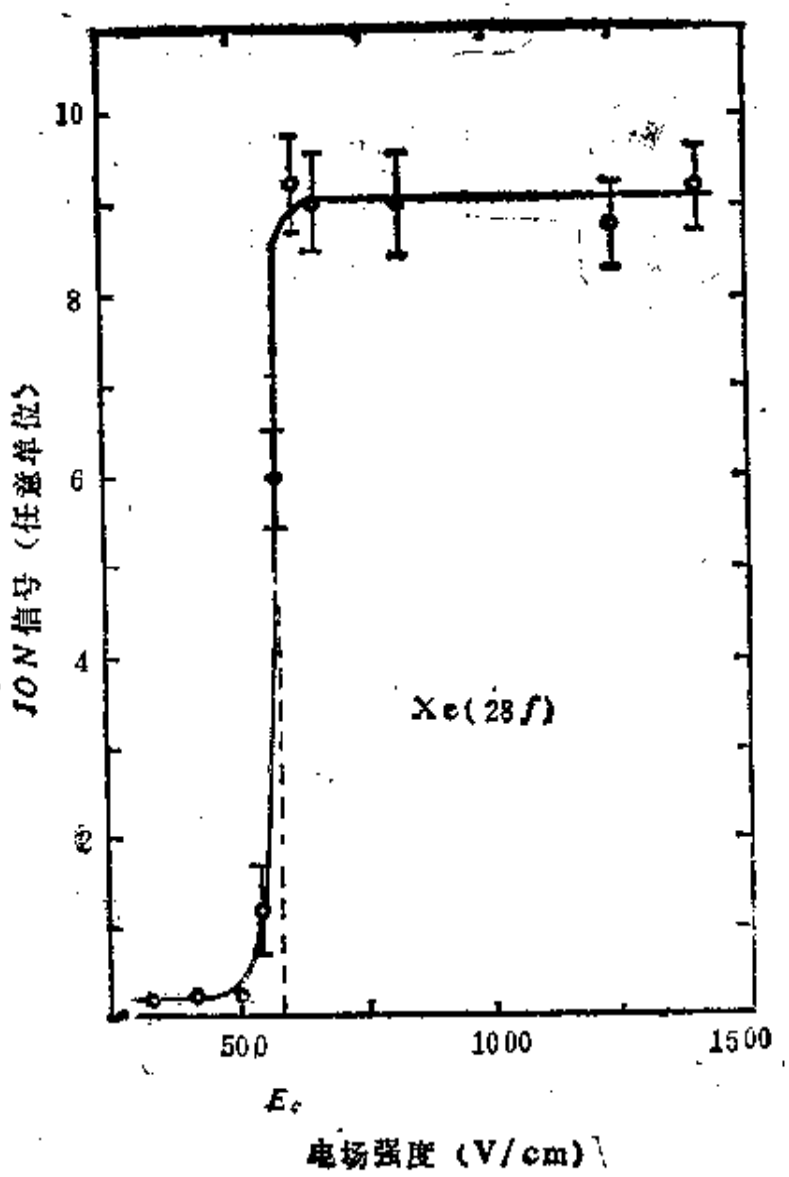

ION信号（任意单位）
10
8
6
4
2
Xe(2S f)
500
1000
1500
E_c
电场强度（V/cm）

图 3.11

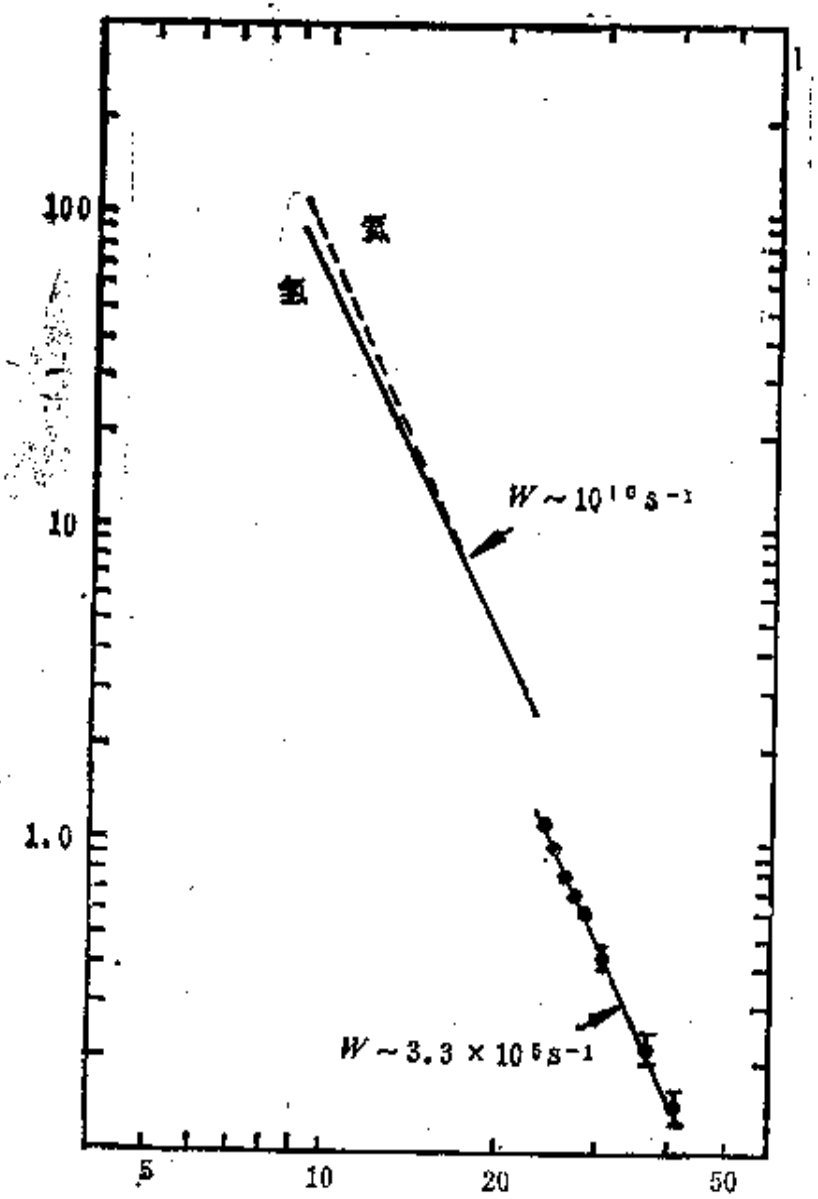

临界电场强度(kV/cm)
100
10
1.0
氩
氙
$W \sim 10^{16} s^{-1}$
$W \sim 3.3 \times 10^{6} s^{-1}$
5
10
20
50

图 3.12

示电离几率．显然，由临界电场 $\mathscr{E}_c$ 可以求出量子数亏损．

3.9 Rydberg原子研究的若干应用

高激发原子最令人感兴趣的方面或许是它在围绕灼热星体的稀薄电离气体云即气态星云中的自然产生．星体紫外辐射使基态原子光致电离：

$$h\nu + \mathrm{H}^+ + e, \tag{3.19}$$

接着电子和质子可以复合并形成激发原子：

$$e + \mathrm{H}^+ \rightarrow \mathrm{H}(n) + h\nu'.$$

由级联跃迁产生分立光谱：

$$\mathrm{H}(n) \rightarrow \mathrm{H}(n') + h\nu, \quad n' < n. \tag{3.20}$$

或者通过碰撞，发生，

$$\mathrm{H}(n) + X \rightarrow \mathrm{H}(n') + X, \quad n' < n. \tag{3.21}$$

n 至 n' 的跃迁辐射频率 ν，在 $n \gg 1$ 时，近似有，

$$\nu \approx 6.6 \times 10^9 \Delta n n^{-3}\mathrm{GHz}. \tag{3.22}$$

迄今为止，已经观测到了氢、氦、碳(或许还有硫)在射频段的这些谱线．根据这些观测可以获得许多信息．例如氦的丰度，对天体物理来说，这是一个很重要的量，对它的解释导致宇宙起源的大爆炸理论．此外，这些谱线的强度和宽度可以用来估算星云的温度，谱线的位置提供了有关距离和运动速度的信息．

Rydberg 原子可以应用于同位素分离，其主要原理如下，同位素核质量的变化使谱线产生位移．在激光同位素分离中利用谱线的同位素位移对某个同位素进行选择性光致电离．对于铀的情形，在它的基态以上3eV 左右有大量能级可以利用现有激光器以多种方案进行选择性电离．图3.13(a) (见第 204 页)利用光子 $h\nu_1$ 使选定的同位素激发到箭头所指的能级(以实线表示)，然后再用光子 $h\nu_2$ 使之电离．这种方案已被采用来富集天然铀中的 $^{235}\mathrm{U}$，速率达到毫克/小时．这种方法的不足是光致电离截面太小．(b) 和方案(a)一样，利用 $h\nu_1$ 进行选择激发，然后以 $h\nu_2$ 产生高激

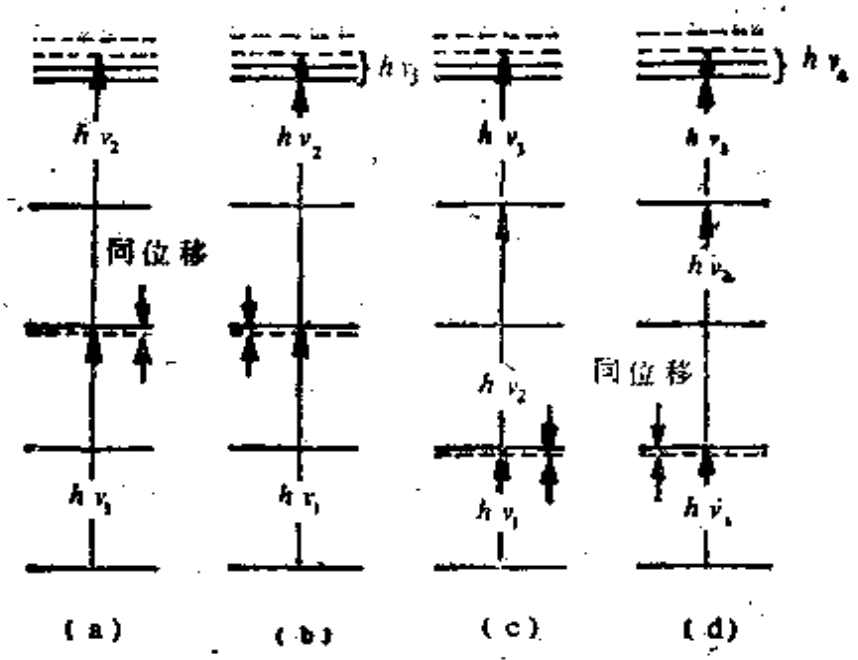


图 3.13

发态，这个过程有较大的光吸收截面．接着利用大功率 CO_2 激光器，微波或场电离使之电离，效率接近 100%．(c) 和 (d) 是前两个过程的三步改型．相当于将 (a) 和 (b) 中的第一步分为两步．

3.10 精确测量精细结构常数的一个新方法：量子化 Hall 效应

我们在第 1 章和第 2 章里都接触到了精细结构常数 α，它表征了电磁相互作用力．无论在实验和理论方面都具有重要意义．

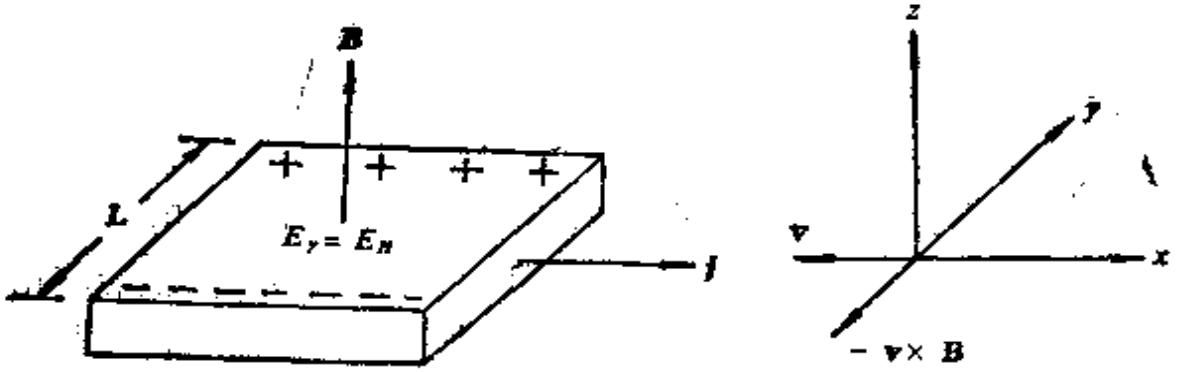


图3.14

α 值的精确测量在物理中有根本的意义．这里介绍一个测量 α 的

最新方法，即利用量子化 Hall 效应测量 α.

经典的 Hall 效应是19 世纪 末发现的一个重 要 物理 现 象. 图 3.14 是观测 Hall 效应的组态示意图. 将一块半导体置于磁场 B 中，B 垂直于样品表面，电流 j 沿 x 正方向流动. 这时电子向 x 的负方向运动，因 此受 Lorentz 力 的 作 用，而 被 扫 向 $-y$

$$-ev\times B \tag{3.23}$$

方向，堆积在边沿上，从而产生电场 E_y. 当达到稳定时，E_y 的作用和磁场偏转力互相抵消，即：

$$-eE_y=-eE_H=-evB, \tag{3.24}$$

电流密度：

$$j=-Nev \tag{3.25}$$

最后得到，

$$E_H=-\frac{1}{Ne}jB, \tag{3.26}$$

这里 N 是电子浓度. 在等式两端乘以样品宽度 L，便得到 Hall 电阻 R_H，

$$R_H=-\frac{U_H}{I}=\frac{1}{Ne}B. \tag{3.27}$$

式(3.26)中的 $-\frac{1}{Ne}$ 称为 Hall 系数，取负值. 对于空穴导电的半导体 Hall 系数为 $\frac{1}{Pe}$ 取正值. 此处 P 为空穴浓度. 显然 $\frac{1}{R_H}$ 和 N 是线性关系，如图 3.15 虚线所示. R_H 和 B 之间也是线性关系.

量子化 Hall 效应首先是由两名德国科学家 K. V. Klitzing 和 Pepper 于 1980 年发现的，并因其重大意义获得了 1985 年诺贝尔物理奖. 在 Klitzing 和 Pepper 的实验中采用了由 Si 制成的 MOS (金属—氧化物—半导体) 结构. 在 MOS 的 Si 和 SiO_2 界面处硅表面形成一个势阱. 导电电子被禁闭在该势阱中. 图 3,16 的纵轴为能量 E，横轴垂直于 Si 表面，定为 Z 方向，在 Z

=0 处即为 $Si-SiO_2$ 的界面，V_c 和 E_F 分别表示导带底和费米

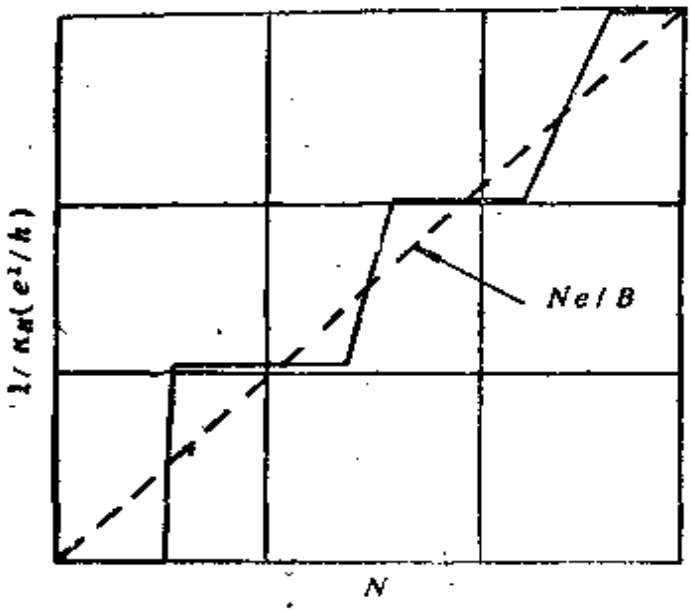


图 3.15

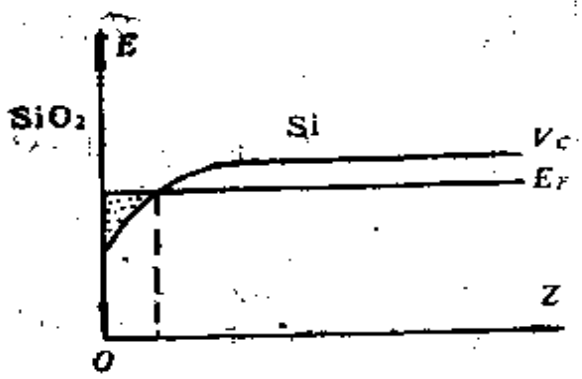


图 3.16

能级．导带边低于 E_F 的地方存有电子(以阴影表示)．处于势阱中的电子在 Z 方向有一个势垒，运动受到限制，因此能级是分立的．但是，在 (x, y) 平面内电子仍然可以自由运动，并且能量仍然是准连续的．电子的总能量可以写作两项之和．

$$E = E_n + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \tag{3.28}$$

其中 $k^2 = k_x^2 + k_y^2$，E_n 是分立能级．我们称这种电子系统为二维电子气(2DEG)．量子化 Hall 效应就是利用 2DEG 在强磁场(对 Si 来说，18T)和低温(4.2K 以下)的条件下测量到的．

量子化 Hall 效应的实验结果表示在示意图 3.15 中．它以楼梯形折线代替了经典 Hall 效应的直线，阶梯的高度为 $\frac{e^2}{h}$．因此，Hall 电阻的表达式可简明写作，

$$R_H = \frac{h}{ie^2} \doteq (25813\Omega)/i, \tag{3.29}$$

其中 i 为整数. 此外，在出现 Hall 平台的同时，电场方向(即电流方向)的电阻(称为纵向电阻)等于零.

e^2/h 的精确测量有着重大意义. 由 α 的表达式，

$$\alpha = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\hbar c}\frac{e^2}{2} = \frac{\mu_0 c}{2}\cdot\frac{e^2}{h}, \tag{3.30}$$

得到，

$$R_H = \alpha^{-1}\mu_0 c/2i. \tag{3.31}$$

我们精确测量了 R_H 值，就可得到同样精确的 α 值，因为其它因子 μ_0 和 c 都是已知恒量. 在量子化 Hall 效应发现以前，利用 Josephson 超导结只能测量 e/h. 为了确定 α，还需测量核磁矩. 因此利用量子化 Hall 效应来测量 α 很方便. 反过来，根据(3.31)式，如果利用别的方法精确测得了 α，则可利用 R_H 作为

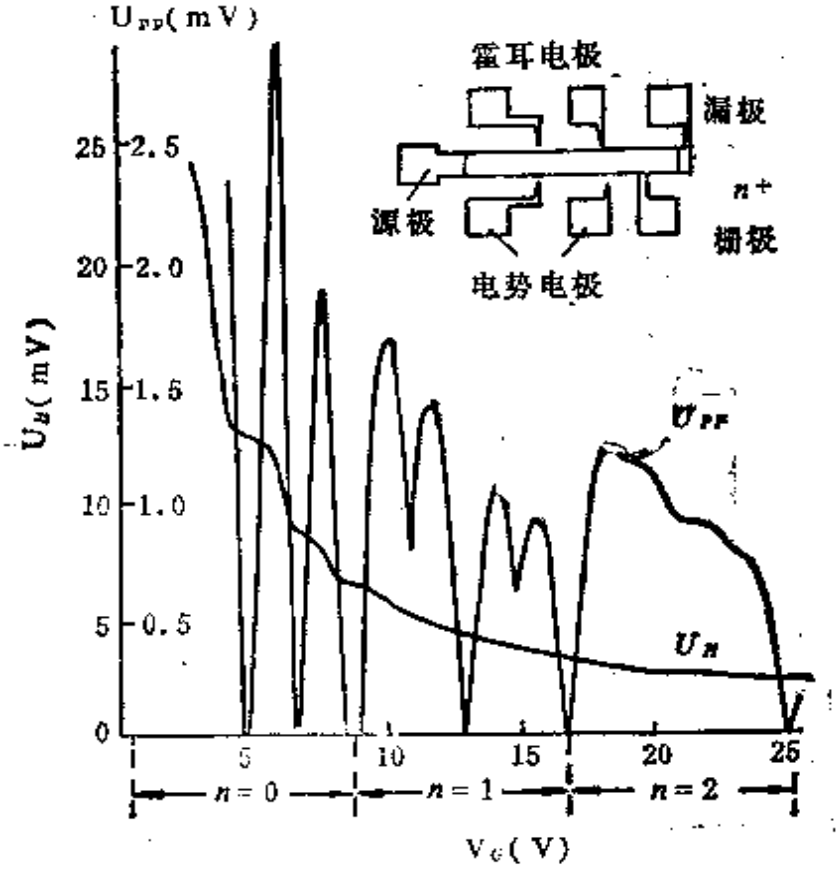


图 3.17

标准电阻. 图 3.17 是 Klitzing 和 Pepper 的实验结果，表明了

Hall 电压 U_H 和纵向电压 U_{PP} 随栅极电压 V_G 的变化. V_G 决定 2DEG 的浓度 N. 横坐标下面的数字 $n=0,1,2$ 是 Landau 能级的编号. 恒定磁场强度为 18T, 温度 $T=1.5$K. 图中 $U_{HH}\sim V_G$ 曲线的平台清晰可见, 对应于平台处的 U_{PP} 均为零. 由此推定纵向电阻为零. 最后得到 Hall 电阻 $R_H=12906.5\pm1.0\Omega$ ($n=0$), $6453.22\pm0.1\Omega$ ($n=0$ 和 $n=1$ 之间), $3226.62\pm0.10\Omega$ ($n=1$ 和 $n=2$ 之间), 它们分别相当于 $h/2e^2$, $h/4e^2$, $h/8e^2$. 其中考虑到了能级简并. 相应于 $h/4e^2=6453.17\pm0.02\Omega$ 的 $\alpha^{-1}=137.0353\pm0.0004$, 和计算值非常符合.

我们还可以比较公式(3.27)和(3.29), 经典 Hall 电阻与电子浓度和外磁场有关, 也就是说既依赖于材料特性, 又依赖于外界条件. 但是在量子化 Hall 电阻的表达式中仅仅包含基本常数 e 和 h. 这说明, 它表征二维电子气系统本身的一个固有量子态.

后来还发现了 i 等于分数 P/q 并且 $q=$ 奇数 (例如 1/3,5/3, ···,)的分数量子化 Hall 效应. 1987 年 Bell 实验室利用场强为 30 特斯拉的强磁场, 在 $T=0.028$K 的低温下测量了 GaAs-AlGaAs异质结的量子化Hall效应,发现了在$i=\frac{5}{2}$处的 Hall 平台, 如图 3.18 所示. 在该图中, 对应 $i=2$ 和 8 的平台展现得最为完整, 与此相应的纵向电阻 $\rho_{xx}=0$. 但相应于 $i=19/7$, 5/2, 7/3 的 Hall 平台也是很容易辨别的, 它们分别相应于 ρ_{xx} 的极小值.

据最近报导 (见 Physics Today, August, 1989, p23), 从 1989 年 1 月 1 日起, 将采取量子化 Hall 电阻 $R_H=R_{K-90}=25812.807\Omega$ 作为电阻标准. 代替了原来易受老化、材质、工艺等等影响的实物标准, 即线绕电阻. R_{K-90} 中的 90 表示 1990 年开始使用. 同时, 1970 年以来便开始使用的以超导结 Josephson 效应为基础的标准电压 $U(n)_J=nf/K_J$ ($K_J=2e/h$) 中的 Josephson 常数取作 $K_{J-90}=483597.7$GHz/V. 这里的 $U(n)_J$ 是 Josephson 结受频率为 f 的微波照射时其伏-安特性中等 n 个

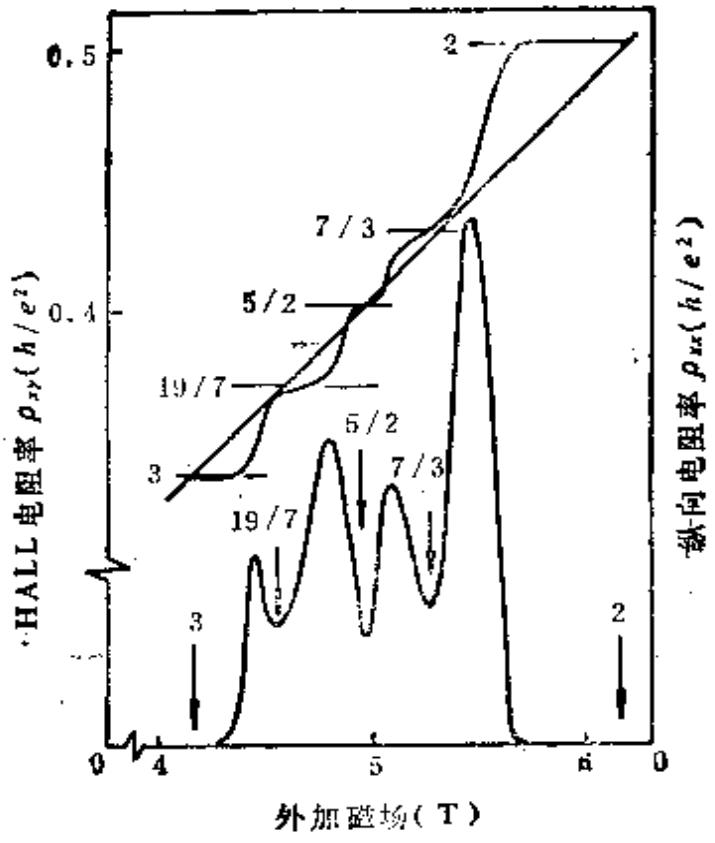


图 3.18

电流跃变所对应的量子化电压. 采用这样的标准后，美国标准的电压和电阻分别增高9.264ppm和1.69ppm. 因为安培*A*

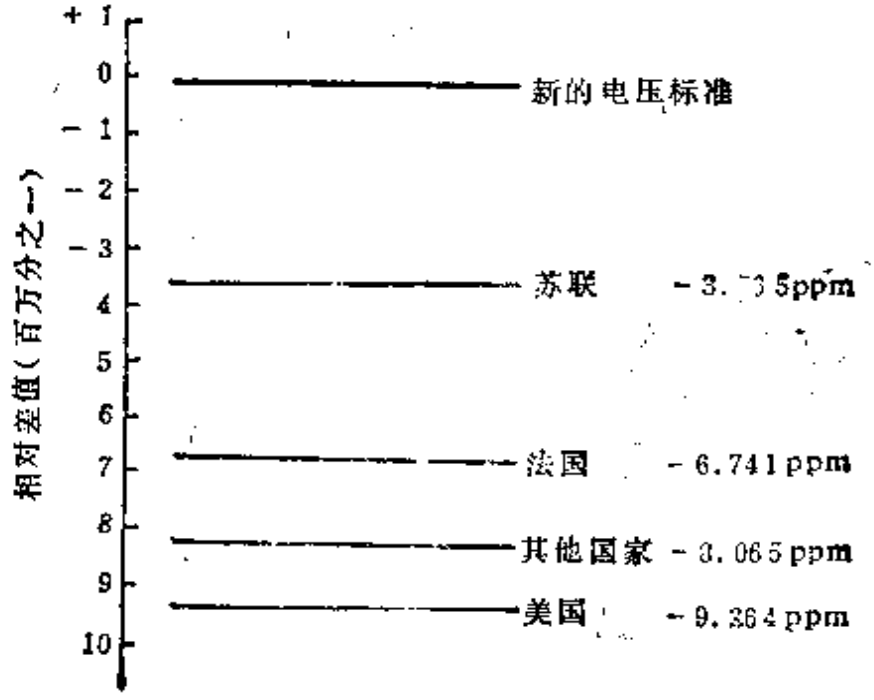


图 3.19

$=V/\Omega$和瓦特$W=V^2/\Omega$的值分别增加7.57ppm和16.84ppm.其它大多数国家的电学单位的变化与此不相上下，如图3.19所示.

新的电压和电阻标准和国际单位(SI)电压和电阻的相对差值为0.4ppm和0.2ppm. 比图3.19中所提及的其它四种标准更接近国际单位(SI).

新的电压和电阻标准是以宏观量子效应为基础的，因此称之为量子标准.它们不受材质的影响.实验证明，两个不同超导金属的Josephson器件的K_J的相对差值只有2×10^{-10}. 而量子化Hall效应的R_K的相对精度高达10^9的量级.

4 多电子原子

多电子原子泛指氢和类氢原子以外的一切原子．本章论述的处理方法当然也适用于碱金属原子．不过，相对于有2个以上的价电子的原子来说，碱金属原子要简单得多．由于闭壳层对能量劈裂无贡献，因此二价以上原子谱项的复杂性都来自于价电子的相互作用．下面的讨论正是以此为对象，其中最简单的情况是氦原子．

4.1 中心场近似

处理多电子原子的一个非常流行和直观的方法是中心场近似．在这近似中，将原子势场分为中心场和非中心场两部分，原子核对电子的吸引势显然是中心对称的．电子之间的排斥势中沿径向的部分抵消了部分核吸引势，即屏蔽效应，这部分表示为 $\sum_i S(r_i)$．$\sum_{i>j}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}-\sum_i S(r_i)$ 是非中心势，也称为剩余势．包含N个电子的原子内，每个电子在其余 $N-1$ 个电子所产生的两部分势和原子核势叠加成的总势场中运动．原子的最能量，也就是 Hamiltonian 可写作，

$$H = H_0 + H_1 \tag{4.1}$$

其中，

$$H_0 = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_i \frac{-Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i} + \sum_i S(r_i)$$

$$= \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + U(r_i) \right). \tag{4.2}$$

$U(r_i)=\sum_i \frac{-Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}+\sum_i S(r_i)$ 是中心对称的，i，j 是电子的编号.

$$H_1=\sum_{i>j}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}-\sum_i\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}+U(r_i)\right). \tag{4.3}$$

这便是剩余势能.

公式(4.2)和氢原子的 Hamiltonian 一样具有中心势场，并且假定 $H_0=\sum_i H_{0i}$，于是原子在微扰前的总能量为，

$$E=\sum_i E_{n_i,n_i}. \tag{4.4}$$

每个本征能量对应一个本征态 $\Psi_{n,l}$. 这就是零级波函数. 加入微扰(4.3)式后，能级分裂如图 4.1 所示.

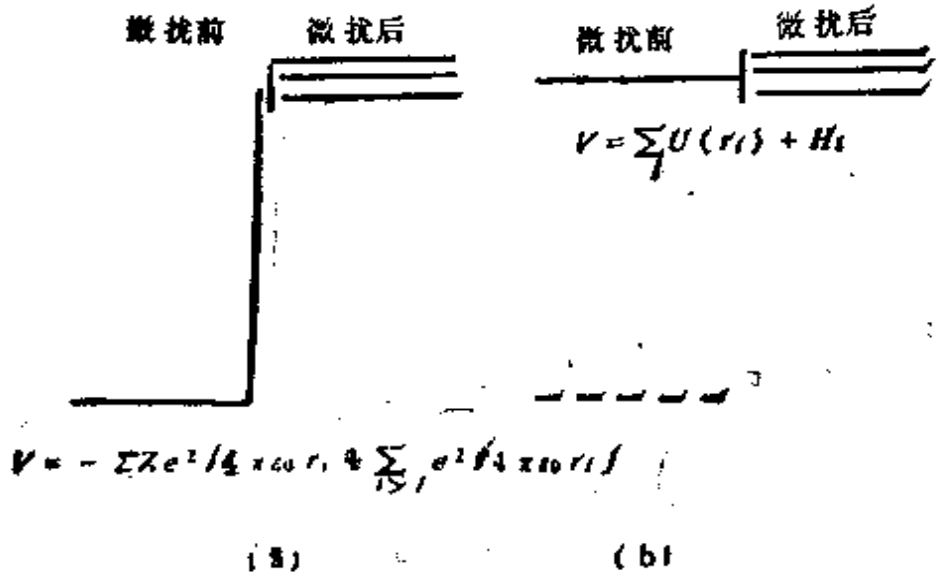


图 4.1

波函数的径向部分，可借助 Hartree 的自洽方法来求.

除了排斥势的微扰 H_1 以外，还需要引入自旋-轨道相互作用，并记作 H_2：

$$H_2=\sum_i \rho(r_i)\,\boldsymbol{l}_i\cdot\boldsymbol{s}_i. \tag{4.5}$$

闭壳层电子之间以及价电子和满壳层的电子之间的相互作用仅仅引起组态能量的整体移动，而不会使能级劈裂．因此我们只须考虑价电子之间的相互作用：

$$H_1+H_2=\sum_{i>j}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}+\sum_i\rho(r_i)\boldsymbol{l}_i\cdot\mathbf{s}_i, \qquad (4.6)$$

其中 i，j 遍及所有价电子．根据 H_1 和 H_2 的相对大小，分为两种近似处理：L-S 耦合和 j-j 耦合．

4.2 L-S 耦合，$H_1\gg H_2$ 的情形

在 L-S 耦合近似下，主项是 H_0+H_1，而 H_2 作为微扰．排斥项 $\sum_{i>j}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}$ 促使诸电子的轨道角动量 $\boldsymbol{l}_i$ 和自旋 $\hat{\mathbf{s}}_i$ 分别耦合为 $\boldsymbol{L}=\sum_i \boldsymbol{l}_i$ 和 $\boldsymbol{S}=\sum_i \mathbf{s}_i$，这是因为 $\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{S}$ 均与排斥势项 H_1 对易．当加入微扰 H_2 后，L 和 S 耦合为总角动量 $\boldsymbol{J}$：

$$\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}=\boldsymbol{J} \qquad (4.7)$$

因此 $\boldsymbol{J}$ 和 J_z 也与 H_1 对易，排斥项不会引起作用于整个电子体系的外力矩，所以总电子角动量 $\boldsymbol{J}$ 是一运动常数．但 l_{zi} 与 H_1 不对易，说明电子间的静电相互作用产生对个别电子的力矩，同时使个别电子轨道角动量的大小有所改变．对于两个价电子能级形成的过程示意地表达如下：

$$\underset{\text{电子组态}}{(n,l,m_l,m_s)_1(n,l,m_l,m_s)_2}\xrightarrow[\text{静电相互作用}]{H_0}\underset{\text{谱　项}}{(n,\ l)_1(n,\ l)_2LSM_LM_S}$$

$$\xrightarrow[\text{磁相互作用}]{H_0+H_1+H_2}\underset{\text{能　级}}{(n,\ l)_1(n,\ l)_2LSJM_J}$$

在静电相互作用中包括交换库伦能和直接库伦能，前者表征 s_i 的耦合，决定谱项的重数$(2S+1)$．后者表征 l_i 的耦合L．最后原子的能级写作 $^{2S+1}L_J$．图 4.2 示意给出了能级的劈裂情形．

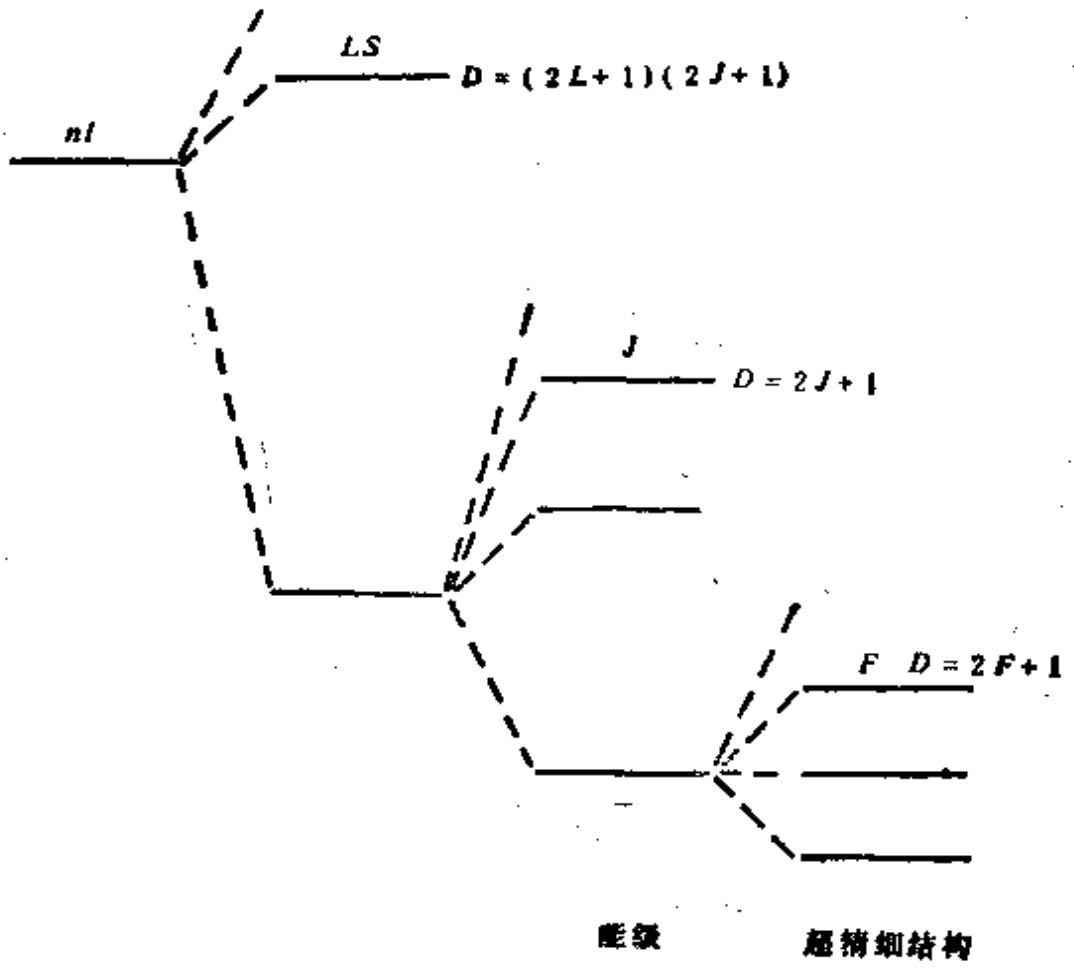


图 4.2

1) 非同科电子产生的谱项

仍然以二电子组态为例．所谓非同科电子是指两个电子的 n 和 l 两个量子数至少有一个量子数不相等．利用 $M_L = m_{l_1} + m_{l_2}$ 和 $M_S = m_{s_1} + m_{s_2}$，分别求得一切容许的 M_L 和 M_S．然后根据 $M_L = L, L-1, \cdots, -L$ 和 $M_S = S, S-1, \cdots, -S$，推得所有可能的 L 和 S．

$$L = l_1 + l_2,\ l_1 + l_2 - 1,\ \cdots,\ |l_1 - l_2|, \tag{4.8}$$

$$S = s_1 + s_2,\ s_1 + s_2 - 1,\ \cdots,\ |s_1 - s_2|. \tag{4.9}$$

谱项的简并度显然是 $(2L+1)(2S+1)$．为了不遗漏地正确求得 L 和 S，可先求出 $L_{max}(S_{max})$ 和 $L_{min}(S_{min})$，然后顺序插

入其它所有的 $L(S)$ 值．以 $npn'p$ 为例：$L_{max}=l_1+l_2=2$，$L_{min}=l_1-l_2=0$，2 和 0 之间只能插入 1．所以 $L=2$，1，0．同理 $s=1$，0．最后得到表 4.1．

表 4.1

H_0 的解	简并度	H_0+H_1 的解	简并度	旋-轨耦合	简并度
$npn'p$	[36]	^1S	[1]	$^1S_0$	[1]
		^1P	[3]	$^1P_1$	[3]
		^1D	[5]	$^1D_2$	[5]
		^1S	[3]	$^1S_1$	[3]
		^1P	[9]	$^1P_1$	[5]
				$^1P_1$	[3]
				$^1P_1$	[1]
		^1D	[15]	$^1D_2$	[7]
				$^1D_2$	[5]
				$^1D_2$	[3]

2) 同科电子组态构成的谱项

这时组态中的电子的 n，l 都相等．在构成谱项时必须考虑 Pauli 原理和粒子的全同性．现以组态 p^2 为例，求出该组态的所有能级．这里首先利用方阵求出 $M_L=m_{l_1}+m_{l_2}$．在方阵中以虚线表示的对角线的两侧不过是两个电子交换了地位，根据粒子的全同性，只能取一侧的值．另外，如果两个电子的自旋取向相同，则根据 Pauli 原理，对角线上的 M_L 值也不能取．因此当 $S=0$ 时，将有 D 态和 S 态．当 $S=1$ 时，只剩下 M_L 的最后三个值 1，0，−1，组成 P 态．于是 p^2 有下列的能级，

$$^1D_2,\ ^3P_{2,1,0},\ ^1S_0$$

和前面的非同科电子组态 $npn'p$ 比较，两者都出现 D，P，S．但是，在同科电子组态中 D 和 S 态只有单态而没有三重态．这是 Pauli 原理的结果．读者可以验证，任何两个同科电子组态的谱项中相应于 L_{max} 和 L_{min} 的谱项必定是单态，其余中间的 M_L 相应的态依次三重和单重交错出现．例如 d^2 组态的谱项可构成如下，首先确定两端的 $L_{max}=4$ 和 $L_{min}=0$，然后依次插入 $L=3$，

2，1，最后交错标以单态和三重态.

$$\begin{array}{ccccc} G & & & & S \\ & & \Downarrow & & \\ F & & D & & P \\ & & \Downarrow & & \\ {}^1G_4\ {}^3F_{4,3,2} & & {}^1D_2 & & {}^3P_{2,1,0}\ {}^1S_0 \end{array}$$

另外还可以看到三重态总是和L的奇数值结合，而单态和L的偶数值结合．这是因为三重态的自旋波函数是对称的，因此其空间波函数必须是交换反对称的，这样才能使总的电子波函数是交换反对称的．反之，单态的自旋波函数是反对称的，因此空间波函数必须是对称的.

三个以上电子的组态的谱项的构成也是不难的．以d^3组态为例，在计入自旋后，d轨道有10个态．根据Pauli原理，d^3组态共有微观态$\frac{10!}{(10-3)!3!}=120$个．其中包括$M_S=3/2$，$1/2$，$-1/2$，$-3/2$和$M_L=5$，$4$，…，$-4$，$-5$组合的一切容许态．对于$M_S=\pm 3/2$的微观态，$M_L=m_{l_1}+m_{l_2}+m_{l_3}$中的$m_{l_i}$彼此都不相等，这样的组合有20个，其中最大的一个是$M_L=2+1+0=3$．对于$M_S=\pm 1/2$的微观态有100个；在$M_S=\pm 3/2$中容许有的每个M_L值在$M_S=\pm 1/2$的情形下对应3个态．其余40个M_L值中的每一个，其构成的m_{l_i}中有两个m_{l_i}是相等的，如$M_L=2+2+0=4$，$M_L=2+2+1=5$等等．据此，我们求得所有的微观态如表4.2所示．表4.2只列出了M_L和$M_S\geqslant 0$的部分，其余部分利用对称性质可以立刻得到．表中l^+，l^-分别表示m_{l_i}大于零，而右上角的+，－表示自旋向上或向下．$\bar{l}^+$和$\bar{l}^-$分别表示$m_{l_i}<0$和自旋取向或正或负．为了得到对应于这些微观态的谱项，首先将具有相同M_L和M_S值的微观态的数目分别统计(例如$M_L=0$，$M_S=3/2$的态有2个，$M_L=1$，$M_S=1/2$有8个等等)并列表，然后逐一地提出一个个谱项，直至所有微观态取尽为止．具体的过程我们以表格展示．第一个表格是M_L和M_S

表 4.2

M_S \ 微观态 \ M_L	5	4	3	2	1	0	
$\frac{3}{2}$			$2^+1^+0^+$	$2^+1^+\bar{1}^+$	$2^+\bar{1}^+0^+$	$2^+\bar{2}^+0^+$	3 个 m_s 都不一样
					$2^+\bar{2}^+1^+$	$1^+\bar{1}^+0^+$	
$\frac{1}{2}$			$2^+1^+0^-$	$2^+1^+\bar{1}^-$	$2^+\bar{1}^+0^-$	$2^+\bar{2}^+0^-$	3 个 m_s 都不一样
			$2^+1^-0^+$	$2^+1^-\bar{1}^+$	$2^+\bar{1}^-0^+$	$2^+\bar{2}^-0^+$	
			$2^-1^+0^+$	$2^-1^+\bar{1}^+$	$2^-\bar{1}^+0^+$	$2^-\bar{2}^+0^+$	
					$2^+\bar{2}^+1^-$	$1^+\bar{1}^+0^-$	
					$2^+\bar{2}^-1^+$	$1^+\bar{1}^-0^+$	
					$2^-\bar{2}^+1^+$	$1^-\bar{1}^+0^+$	
	$2^+2^-1^+$	$2^+2^-0^+$	$2^+2^-\bar{1}^+$	$2^+2^-\bar{2}^+$			2 个 m_s 相等
		$1^+1^-2^+$		$1^+1^-0^+$	$1^+1^-\bar{1}^+$	$1^+1^-\bar{2}^+$	
				$0^+0^-2^+$	$0^+0^-1^+$	$\bar{1}^+1^-2^+$	

≥ 0 的微观态的总数，以后的表格是逐一取走各个谱项后剩下的微观态数目. 例如，从第一表提取一个 ^4F 态，相当于取走 8 个微观态(若计入 M_L，$M_S<0$ 的态总共有 28 个微观态)，从而得到表 4.3. 余依此类推：

表 4.3

M_S \ M_L	5	4	3	2	1	0
3/2			1	1	2	2
1/2	1	2	4	6	8	8
			⇓ $-^4F$			

M_S \ M_L	5	4	3	2	1	0
3/2			0	0	0	0
1/2	1	2	3	5	6	6
			⇓ $-^2H$			

M_S \ M_L	5	4	3	2	1	0
3/2			0	0	1	1
1/2	1	2	3	5	7	7
			⇓ $-^4P$			

M_S \ M_L	5	4	3	2	1	0
3/2			0	0	0	0
1/2	0	1	2	4	5	5
			⇓ $-^2G$			

M_S \ M_L	5	4	3	2	1	0
3/2			0	0	0	0
1/2	0	0	1	3	4	4

⇓ $-{}^2F$

M_S \ M_L	5	4	3	2	1	0
3/2			0	0	0	0
1/2	0	0	0	1	2	2

⇓ $-{}^2D$

M_S \ M_L	5	4	3	2	1	0
3/2			0	0	0	0
1/2	0	0	0	2	3	3

⇓ $-{}^2D$

M_S \ M_L	5	4	3	2	1	0
3/2			0	0	0	0
1/2	0	0	0	0	1	1

⇓ $-{}^2P$

最后得到 d^3 组态的谱项有 ${}^4F$, ${}^4P$, ${}^2H$, ${}^2G$, ${}^2F$, ${}^2D(2)$, P. 其中 ${}^2D(2)$ 表示有 2 个 ${}^2D$. 这两个 ${}^2D$ 的能量是不一样的，因为它们的母态不一样.

3) Hund 定则

在谱项确定以后，还须知道谱项能量的高低次序和能量劈裂间距. 实际上这样的问题多数情况下须经过计算才能确定. Hund 定则对于确定原子基态的最低能级是有效的，但是对其余能级次序并非十分可靠.

Hund 定则的内容如下：

a) 在任何给定组态下，具有相同 L 值的所有 LS 谱项中能量最低者是 S 最大的谱项；

b) 在所有上述最低谱项(每个 L 值对应一个)中，能量最低者是 L 值最大的一个；

c) 关于自旋-轨道耦合 J 的能级次序是，不到半满的壳层，J 最小者能量最低；超过半满的壳层，J 最大者能量最低

基态碳原子和氮原子的组态分别是 $2s^22p^2$ 和 $2s2p^3$，由它们构成的谱项的能量次序分别 ${}^3P_{0,1,2} < {}^1D_2 < {}^1S_0$ 和 ${}^4S_{3/2} < {}^2D_{3/2} < {}^2P_{1/2}$. 在 ${}^3P$ 中 ${}^3P_0$ 的能量最低. 这两例都遵从 Hund 定则. 但是，对于 Zr 的基态组态 $4d^25s^2$ ($5s^2$ 是闭壳层)，$4d^2$ 构成的谱

项的能量次序为 $^3F<^3P<^1D<^1G<^1S$. Hund 定则准确地预言了最低谱项，但并不适用于单态中 L 所决定的能量次序. 又如图 4.3 所示，在 TiⅢ3d4p 组态(Ti 的基态组态是 $3d^24s^2$) 中，随

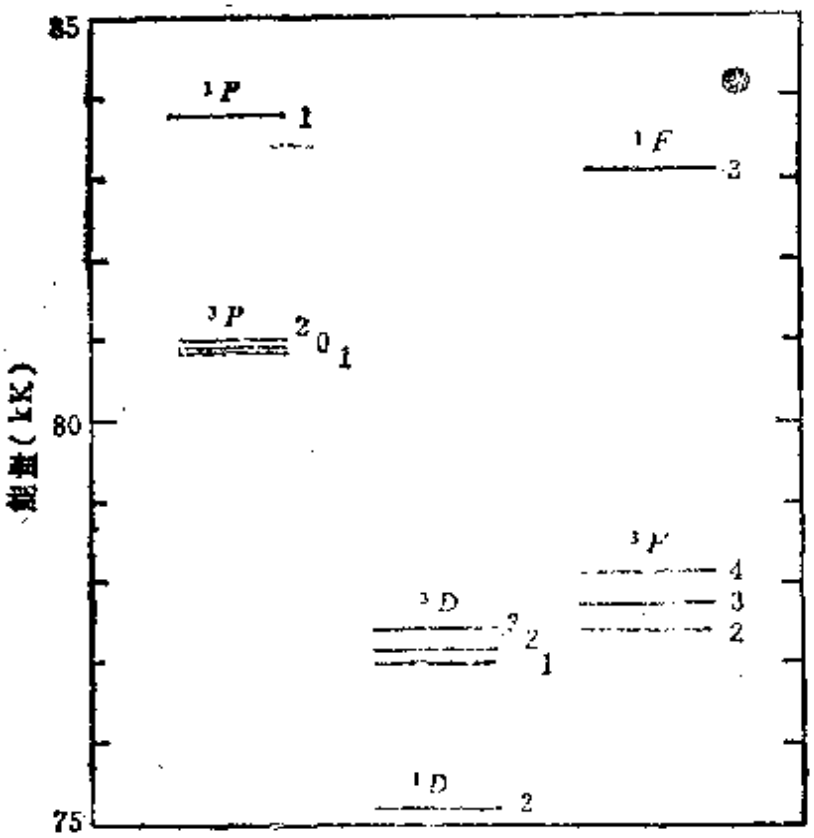


图 4.3

着 L 的增加，单态或在三态能量之上，或在三态能量之下，在这一例中能量最低的谱项是 ^1D. 其 L 和 S 都不是最大. 对于这种简单情况解释如下. 对于每个角动量为 $\vec{l}_i$ 的轨道，电荷云集中在垂直于 $\vec{l}_i$ 的平面上，对于最大的 $L(\vec{l}_1//\vec{l}_2)$ 和最小 $L(\vec{l}_1//-\vec{l}_2)$，这两个平面或多或少重合. 因此电荷云强烈交叠，库伦排斥能很大. 当 L 取中等值时，两个平面之间有一夹角，电荷云比较分开，因此能量较低. 于是在 TiⅢ 中 D 态的能量低于 P 和 F 能级.

三态和单态之间的能量差别来自于电子位置的部分相关，即平行自旋态，$\vec{s}_1//\vec{s}_2$. 因此 ^3L 的能量小于 ^1L 的能量(例如 P 态和 F 态)，但是并非每个态都是如此，例如 D 态.

氦原子的 1s2p 组态的 ^{3}p 态的能级是反常序的．有人认为这是由于自旋-轨道(s-o)和自旋-另一电子轨道相互作用(s-o-o)叠加所致．而自旋-自旋(s-s)破坏了间隔定则(见图 4.4)．

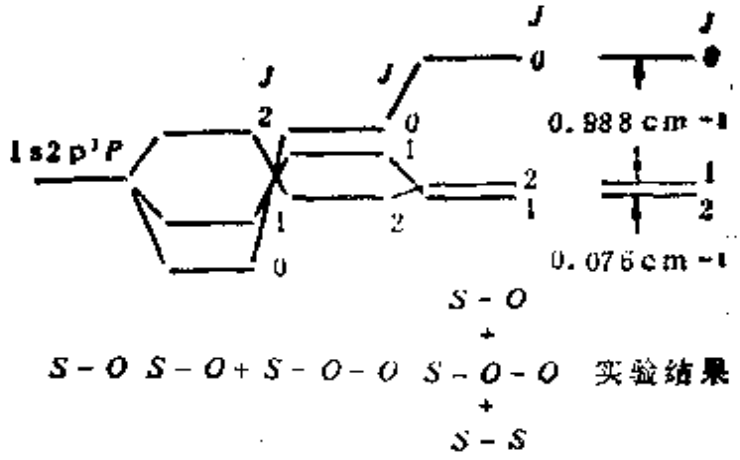


图 4.4

Hund 根据当时有限数目的实验证据，曾认为他总结的关系是十分普遍的．虽然，现在已经知道这些原则往往是有误的，但是有时仍然企图用它来预言复杂组态的最低谱项．实际上 Hund 定则仅能安全地应用于具有单独一个开壳层或一个开壳层加一个 s 电子的组态，因此其(1)和(2)有如下的限制形式：l^W(开壳层)或 $l^W s$ 组态的能量最低的谱项是具有最大 S 的谱项中 L 最大的一个．这里 W 是整数，表示开壳层内的电子数．

限制形式的 Hund 定则已经为实验所证明．其所以如此，可以通过如下的解释得以想像：

①在自旋平行的电子之间有部分位置相关性．当所有电子的自旋平行时，排斥能降低给出最低的总能量．这时的 S 取最大值．

②如前面对 Ti III 的解释，当 L 取中间值时电子间的排斥能较低．在同科电子的情况，当 S 取最大后，L 的最大值相当于非同科电子时的中间值．因为所有 s_i 平行和 l_i 平行是禁止的．

给 l^W 加上一个 s 电子形成 $l^W s$ 组态并且不改变 L 的可能值．根据前面的论述，在合成的总自旋 $S-1/2$和$S+1/2$中，$S+1/2$ 总是具有最低的能量．

总而言之，Hund 定则在原子基态情况下一般是正确的，但也只能保证预言最低能级，如 Zr 的情形．对于激发态，在很多情况下是不正确的．例如 TiⅢ 的情形．

4) Lande 间隔定则

在 L-S 耦合的一个谱项的劈裂中裂距正比于其涉及的两个 J 中较大的那个．因此，对于 $^3P_{0,1,2}$，$J=2$ 和 1 两个能级的间距是 $J=1$ 和 0 两个能级间距的 2 倍．$^3D_{3,2,1}$ 能级劈裂的大间隔是小间隔的 1.5 倍．(参见图 4.5)．对于氦，由于自旋-自旋相互作用，使 $^3P_{0,1,2}$ 的两个间隔之比远大于 2：1 (如图 4.4 所示)．

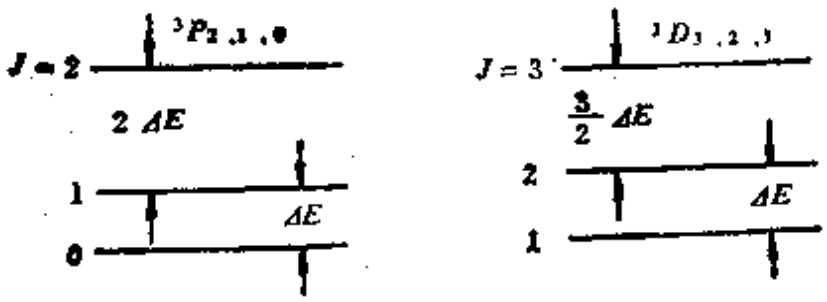


图 4.5

5) 选择定则

对于 L-S 耦合，单光子跃迁的选择定则列在表 4.1 中．在列出的三种跃迁中，电偶极跃迁的几率最大，称为容许跃迁．其余两种跃迁的几率很小，称为禁戒跃迁．

表 4.1 选 择 定 则(单光子跃迁)

法 则	电 偶 极	磁 偶 极	电 四 极
1	$\Delta J=0,\pm1$	$\Delta J=0,\pm1$	$\Delta J=0,\pm1,\pm2$
	$(0\not\leftrightarrow 0)$	$(0\not\leftrightarrow 0)\left(0\not\leftrightarrow 0,\ \frac{1}{2}\not\leftrightarrow\frac{1}{2},\ 0\not\leftrightarrow 1\right)$	
2	$\Delta M=0,\pm1$	$\Delta M=0,\pm1$	$\Delta M=0,\pm1,\pm2$
3	宇称改变	宇称不变	宇称不变
4	单电子跃迁	无电子跃迁 (即 l 不变)	一个电子或无电子跃迁
	$\Delta l=\pm1$	$\Delta l=0,\Delta n=0$	$\Delta l=0,\pm2$
5	$\Delta S=0$	$\Delta S=0$	$\Delta S=0$
6	$\Delta L=0,\pm1$	$\Delta L=0$	$\Delta L=0,\pm1,\pm2$ $(0\not\leftrightarrow 0,\ 0\not\leftrightarrow 1)$

表 4.1 中所列的法则可分为两类.

严格选择法则，即 1 — 3 条：

①关于 J，涉及原子-光子系统角动量守恒；

②原子波函数对量子化方向轴的角分布的对称性；

③关于原点的反演对称性.

其中尤以③为最重要.

在多电子情形下，Schrödinger 方程只能近似求解. ④—⑥正是如此得来. 在很多场合它们只是近似成立. ⑤，⑥两条只适用 L-S 耦合，即自旋-轨道相互作用远小于静电作用. ④只适用单电子组态.

$\Delta S = 0$ 规定了多电子原子光谱分成重数不同的线系. 例如二电子原子的单重和双重线. 由③可知同一组态的谱项间无偶极跃迁. 而磁偶极跃迁只能发生在同一组态中 L 和 S 均相等的能级之间，这些态属于同一精细结构多重态. 它们之间的能级间距格外小，在微波和射频区的自发跃迁几率特别小，可以忽略不计. 磁偶极跃迁的这些规定在某些情况下可能遭到破坏.

6) 几种禁戒跃迁的实例

所谓禁戒跃迁是相对于几率大得多的电偶极跃迁而言. 在适当条件下这些跃迁是可以观测到的. 禁戒跃迁以括号内的罗马字表示，例如[C I]，[Fe II]* 等等.

最容易观测到的禁戒谱线是那些上能级处于亚稳态的情况，也就是说不存在向下能级跃迁的电偶极辐射. 对低密度源，碰撞退激发是小的，亚稳态的原子密度积累到比非亚稳态高得多，因此低跃迁几率部分地被上能级的高布居补偿. 对于大部分原子和离子，基态组态的全部能级都分布在激发组态的全部能级之下. 因此被观察的禁戒线大都是由基态组态内部的跃迁产生的.

日冕谱线 np^2 的磁偶极跃迁只能是 $^3P_0$—$^3P_1$ 和 $^3P_1$—$^3P_2$，如图 4.6 所示. 就中性原子而言，这些能级间隔比较小，不容易产

* 罗马字表示电离情况，例如 I 表示没有电离，II 表示 1 次电离，XIII 表示12次电离等等.

生可观测的相应波长的谱线，除非Z很大．在高电离原子中这些

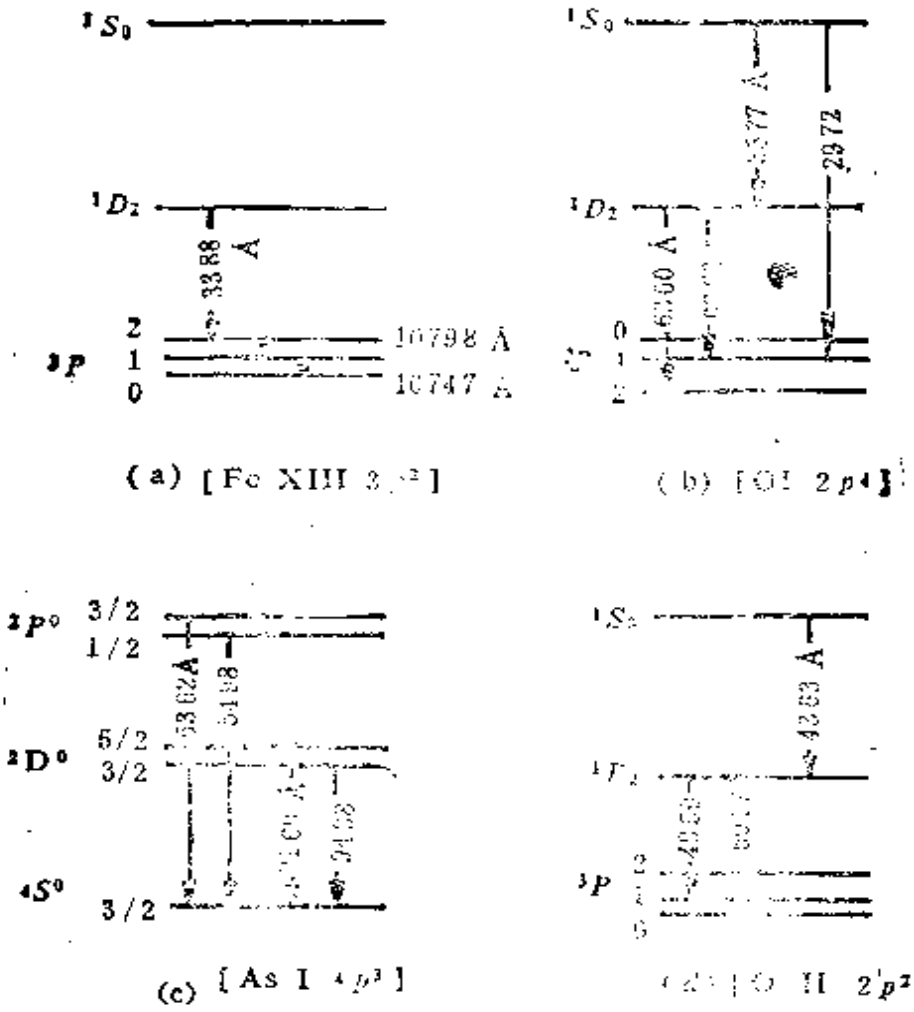


图 4.6

间隔要大得多(见表 4.2)．[FeX III]这些跃迁在日冕光谱的红外

表 4.2

		$^1P_1—^3P_1$		$^3P_1—^3P_2$	
		σ(K)	λ(Å)	σ	λ
Si I	$3p^2$	77	…	146	…
Pb I	$6p^2$	7819	~12800	2331	~35300
Ca VII	$3p^2$	1627	~61500	2443	~40900
Fe XIII	$3p^2$	9303	10747[a]	9258	10791[a]
Ni XV	$3p^2$	14917	6702[a]	12459	8024[a]

部分产生亮线．许多其它日冕和日晕谱线已被查明是由高电离的 Si，S，Ar，Ca，Fe，Ni 等等的 $2p^n$ 和 $3p^n$ 基态组态的禁戒

跃迁产生的．同一组态中具有不同 L 和 S 的能级间的磁偶极跃迁和电四极跃迁将产生可见和紫外区的日冕线．其中的许多谱线可以用来决定太阳大气中的元素丰度．

极光和大气辉光放电谱线 地球大气上层的氧分子由于太阳的紫外线的光离解作用而产生氧原子．在 O I 的基态组态(见图 4.6) $2p^4$ 中，$^1D_2$ 和 $^1S_0$ 之间虽然只容许电四极跃迁 (因 $\Delta J = 2$) 而在极光和大气放电中却产生亮的绿线．红色的极光/大气辉光线 $^3P_2$—$^1D_2$ 和 $^3P_1$—$^1D_2$ 在纯 L-S 耦合中既不为电四极 ($\Delta S \neq 0$ 也不为磁偶极 ($\Delta L \neq 0$，$\Delta S \neq 0$) 跃迁所容许．它们之所以可能产生是因为 $^3P_2$ 通过小的中间耦合混合进 $^1D_2$，并且，$^1D_2$ 混合进 $^3P_2$．经过计算这两条谱线在本质上主要是磁偶极跃迁．

[As I]线 中性砷的基态组态 $4p^3$ 的 $^4S^0_{3/2}$—$^2P^0_{3/2}$ ($\lambda = 5360$ Å) 在实验室中已被观测到．也是电四极和磁偶极不容许的．之所以产生是因为 $^2P^0_{3/2}$ (<1%) 和 $^2D^0_{3/2}$ (0.01%) 的中间耦合混合到 $^4S^0_{3/2}$ 中以及 $^4S^0_{3/2}$ (<1%) 和 $^2D^0_{3/2}$ (4%) 混合到 $^2P^0_{3/2}$ 中．由于这些混合而可能产生的另两条谱线也已观测到．理论与实验符合得较好．

星云线 [O II] $2p^3$ 的谱线 3726 和 3729 Å (与 [As I] 的两条长波长谱线类似) 以及 [O III] $2p^2$ 的谱线 4959 和 5007 Å 是气体星云中的亮线．在它们的根源清楚之前称为"星云素"，这是因为人们被设想为由地球上尚未发现的元素发出的．

4.3 j-j 耦合：$H_2 \gg H_1$ 的情形

在 $H_2 \gg H_1$ 的情形下，零级近似的总能量为，

$$H = H_0 + H_2$$

其中 H_2 是自旋-轨道耦合项．这时每个电子的自旋和轨道首先耦合成 $\boldsymbol{s}_i + \boldsymbol{l}_i = \boldsymbol{j}_i$．$j_i$ 可取两个值．诸 $\boldsymbol{j}_i$ 可以有不同的组合，而形成不同的谱项，以 j_1，j_2 表征 (二电子情形，见图 4.7)

其次，将排斥项作为微扰，加以修正，这样使 j_1，j_2 耦

为 J. 以二电子为例:

$$J = j_1 + j_2,\ j_1 + j_2 - 1,\ \cdots,\ |j_1 - j_2|.$$

从而分裂为能级，以 J 表征(见图 4.7). 图 4.7 中的 D 表示简并度.

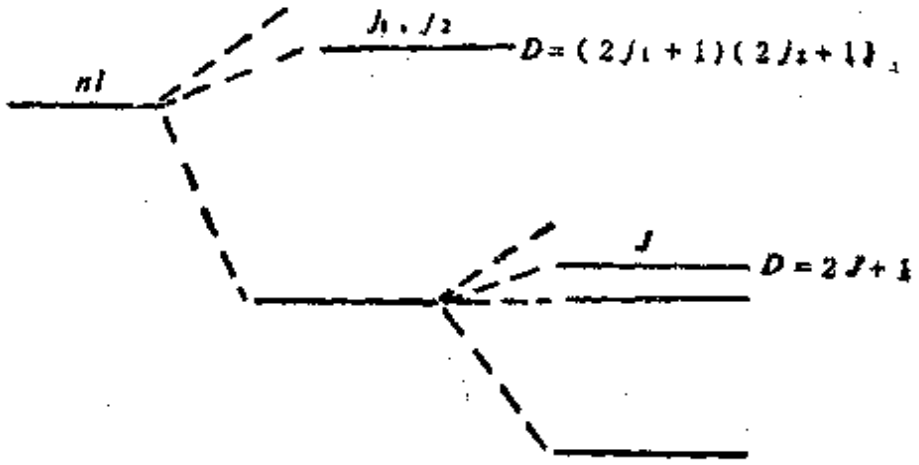


图 4.7

1) **谱项的确定**

i) 非同科电子: 仍以 $npn'p\ (n \neq n')$ 为例.

$$j_1 = \frac{1}{2},\ \frac{3}{2};\quad j_2 = \frac{1}{2},\ \frac{3}{2}.$$

此构成能级如下:

$$\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)_{1,0};\quad \left(\frac{1}{2},\ \frac{3}{2}\right)_{2,1};$$

$$\left(\frac{3}{2},\ \frac{1}{2}\right)_{2,1};\quad \left(\frac{3}{2},\ \frac{3}{2}\right)_{3,2,1,0}.$$

前面 L-S 耦合情形对照，发现 J 的取值在两种近似下是相等的. 是因为孤立原子的总角动量是运动量常数，不管取何种描写，是恒定的.

ii) 同科电子　同样要考虑到 Pauli 原理和粒子的全同性. 仍将能级写作 $(j_1,\ j_2)_J$，则

当 $j_1 \neq j_2$ 时，$J = j_1 + j_2,\ j_1 + j_2 - 1,\ \cdots,\ |j_1 - j_2|$；

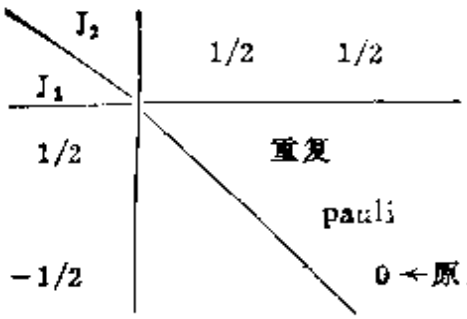
当 $j_1 = j_2 = j$ 时，$J = 2j - 1,\ 2j - 3,\ \cdots$.

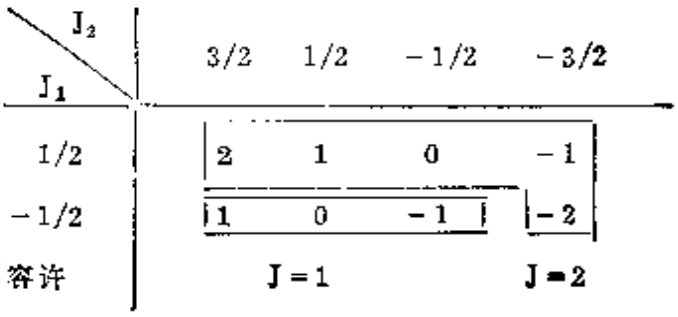
例如 p^2 组态的 j-j 耦合得到如下的谱项：

$$\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)_{0};\ \left(\frac{1}{2},\ \frac{3}{2}\right)_{2,1};\ \left(\frac{3}{2},\ \frac{3}{2}\right)_{2,0}.$$

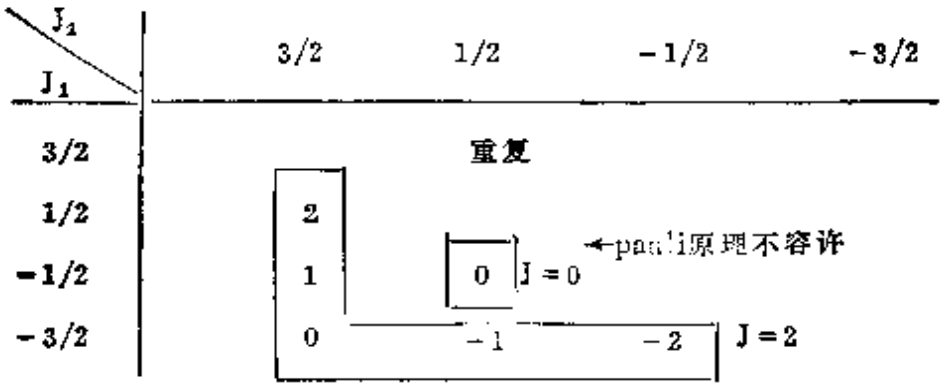
这也可以用前面所说的方法来证明.

$\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)$ 和 $\left(\frac{1}{2},\ \frac{3}{2}\right)$ 或 $\left(\frac{3}{2},\ \frac{1}{2}\right)$





$\left(\frac{3}{2},\ \frac{3}{2}\right)_{2,0}$ 可由下面方阵得到：



j-j 耦合的选择定则是：$\Delta J = 0,\ \pm 1$；$J = 0 \nleftrightarrow J = 0$，$\Delta j_1 = 0$ 和 $\Delta j_2 = 0$ 或 ± 1；或者 $\Delta j_2 = 0$ 和 $\Delta j_1 = 0, \pm 1$. j-j 耦合适用于重元素.

2) **举例**

以 Sn I ($Z = 50$) 的 $5p6s$ 组态为例，Sn是一个重元素，对于

$6p6s$ 组态，s 电子是没有自旋-轨道劈裂的，$P_{3/2}$，$S_{1/2}$—$P_{1/2}S_{1/2}$ 的劈裂主要是由 p 电子的自旋-轨道相互作用贡献的．因此如图 4.8 所示，Sn II 的 $P_{3/2}S_{1/2}$—$P_{1/2}S_{1/2}$ 之间的劈裂 4000cm^{-1} 和

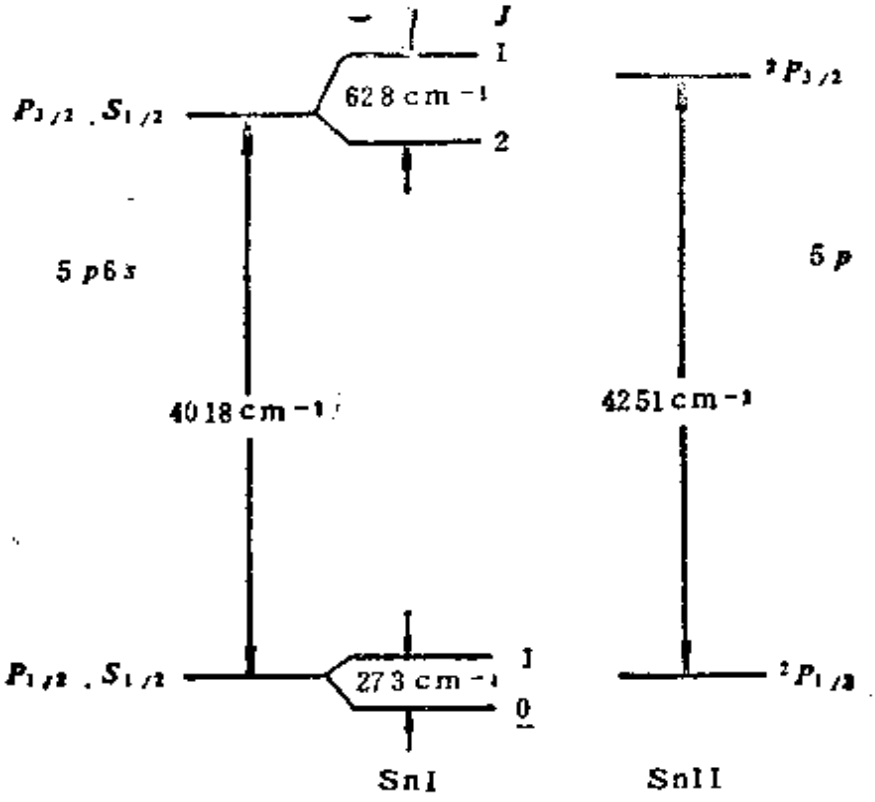


图 4.8

Sn I 的 $^2P_{3/2}$—$^2P_{1/2}$ 的劈裂 4251cm^{-1}相差不远．Sn I 的 $5p6s$ 组态中剩余静电相互作用引起 $(P_{1/2}, S_{1/2})$ 和 $(P_{1/2}, S_{1/2})_1$ 之间的劈裂 273cm^{-1} 以及 $(P_{3/2}, S_{1/2})_2$ 和 $(p_{3/2}, S_{1/2})_1$ 之间的劈裂 628 cm^{-1}．在 $np n's$ 组态中的静电劈裂只是由交换效应引起的．j-j 耦合光谱的又一特点是，不同重同位素之间的组合跃迁．例如水银中的 $\lambda = 2537$ Å 谱线．

4.4 中间情形

由轻元素至重元素，$np(n+1)s$ 中的 n 逐渐增大，例如 C

(2p3s)，Si(3p4s)，Ge(4p5s)，Sn(5p6s)，这种组态由 L-S耦合过渡到 j-j 耦合. Ge(4p5s)是中间耦之一例. 在此情形下，L，S 和 j_1，j_2 连近似好量子数都算不上. 也就是说，两种扰动，剩余静电和自旋-轨道相互作用，在量级上是相同的. 随着 n 的增大，np 电子和 $(n+1)s$ 电子的电荷云重叠越来越小，j-j 近似越来越正确. 中性原子的低能量组态不常有 j-j 耦合，即不满足静电相互作用小的条件. 甚至重元素的情况也是如此. 例如 CdI ($Z=48$，5s5p)组态就不是 j-j 耦合.

4.5 成对耦合(pair coupling)

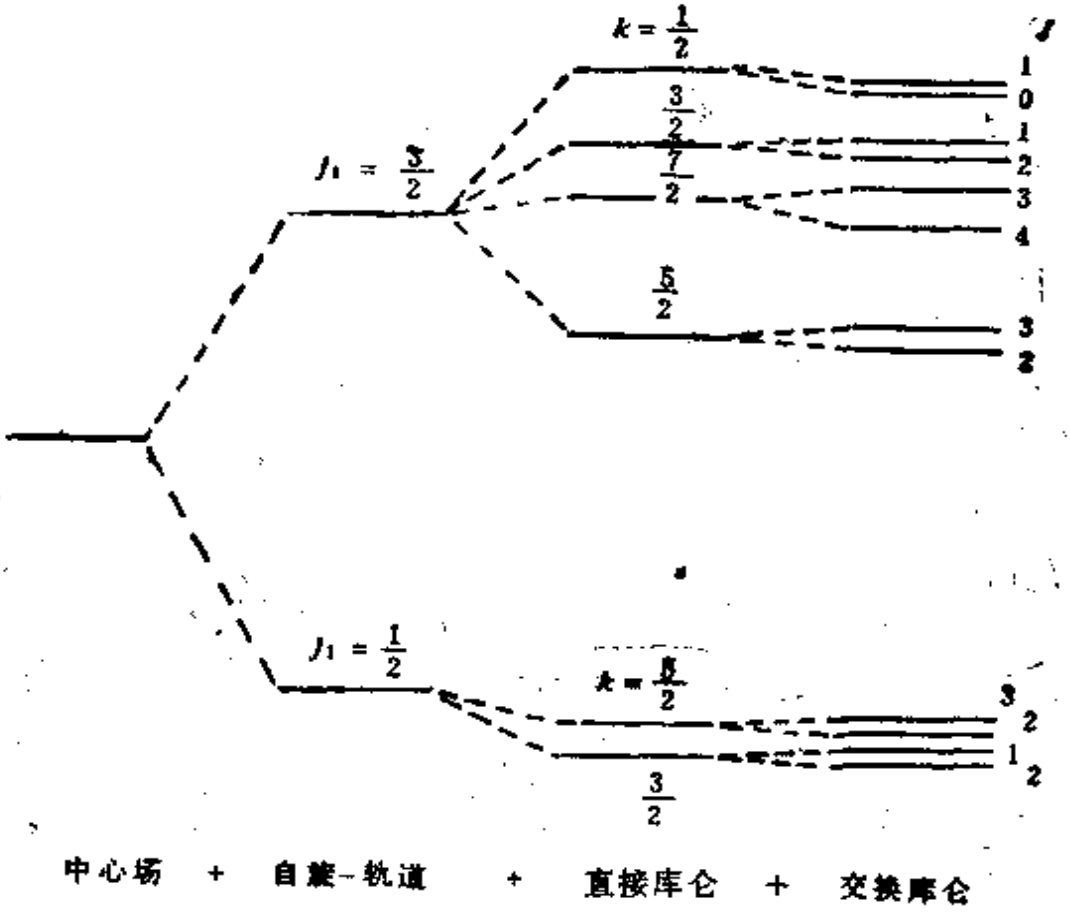


图 4.9

成对耦合虽然不及 j-j 耦合知名，但比 j-j 耦合更常见. 在

此耦合中能级成对出现. 成对耦合发生的主要条件是：在原子的激发组态中受激电子的轨道角动量很大(g 或 f)，轨道倾向于不贯穿原子实，于是感受到较小的依赖自旋的(交换)库伦力，自旋-轨道相互作用也小(约正比于 l^{-3}).

成对耦合的确定：首先除激发电子的自旋 s 以外，其它角动量耦合为K，然后K和受激电子的 s 耦合成J. 显然 J 可取两个值. 从而能级成对出现. 成对耦合包括两种情形：

1) j-K 耦合(以二电子为例)

条件：最强的相互作用是电子的自旋-轨道相互作用，其次是两个电子之间不依赖自旋的(直接)库伦作用.

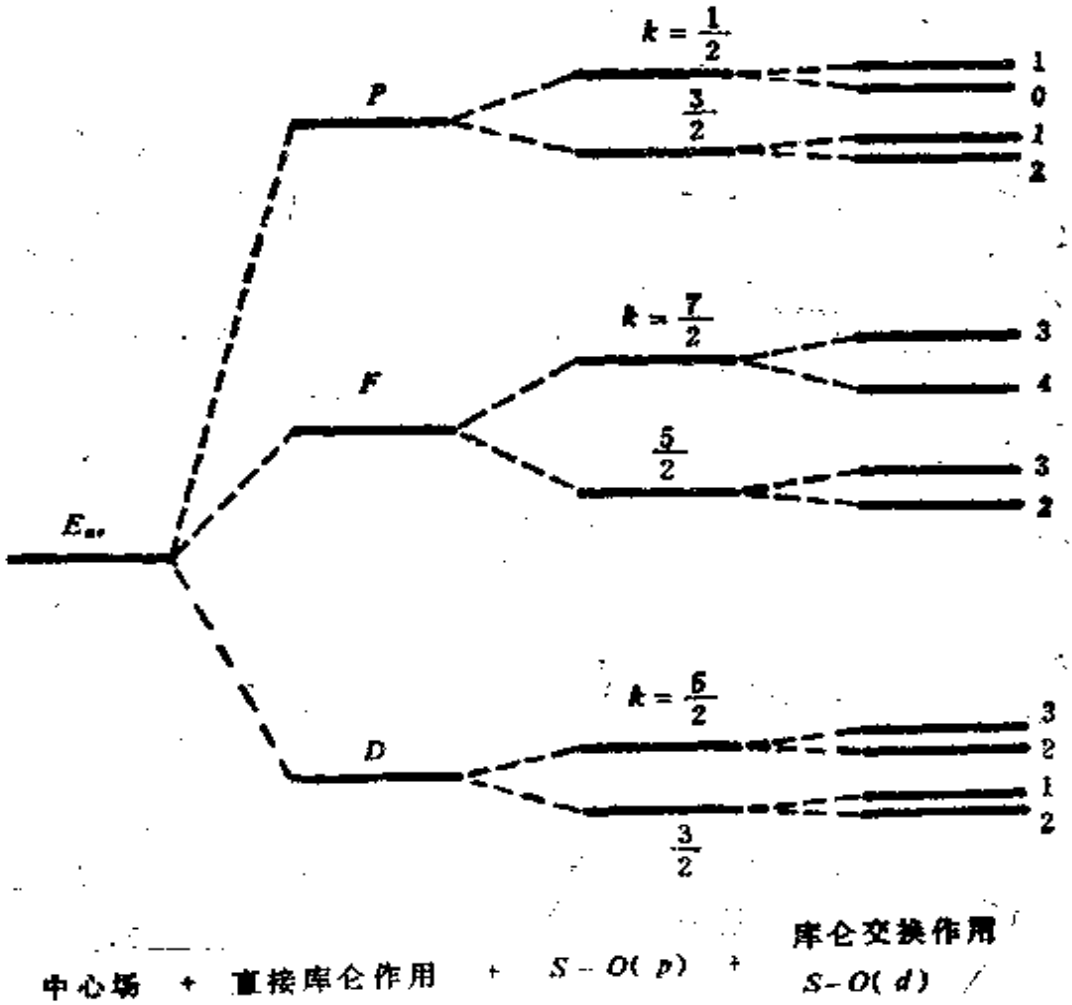


图 4.10

这种耦合方式主要出现在惰性气体 (Ne, Ar, Kr, Xe 和

Rn)以及碳族元素(C, Si, Ge, Sn, Pb)的激发组态中，但在其它场合也时有发生．角动量的耦合如下"

$$\boldsymbol{l}_1+\boldsymbol{s}_1=\boldsymbol{j}_1,\quad \boldsymbol{j}_1+\boldsymbol{l}_2=\boldsymbol{K},\quad \boldsymbol{K}+\boldsymbol{s}_2=\boldsymbol{J} \tag{4.10}$$

能级记号为 $j_1[K]_J$．以 pd 组态为例，作示意图(图 4.9)．

2) LK(或 Ls)耦合

不常发生．见于 N II $2p4f$ 和 P II $3p4f$ 组态．

发生条件是直接库伦作用大于两个电子的自旋-轨道相互作用．其次是内电子的自旋-轨道相互作用．耦合方式如下：

$$\boldsymbol{l}_1+\boldsymbol{l}_2=\boldsymbol{L},\quad \boldsymbol{L}+\boldsymbol{s}_1=\boldsymbol{K},\quad \boldsymbol{K}+\boldsymbol{s}_2=\boldsymbol{J}.$$

图 4.10 是 LK 耦合的示意图．

4.6 跃迁几率和谱线强度

我们在前面的讨论中仅仅涉猎了能级间可能发生的跃迁以及与之相应的辐射．但是，从来没有提及这些跃迁和与之伴随的辐射的强弱．这个问题涉及跃迁几率的计算，超出了本书的范围，而在一般量子力学教程中都有比较详细的推导和论述．这里只是引用现成的结果，进行解释，运用和量级估计．

一般由诱导辐射出发推得的跃迁几率同原子中电子的波函数和空间坐标的关系可通过下列矩阵元的平方来表示，

$$|\langle j|\frac{e}{m}\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{p}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}|i\rangle \tag{4.12}$$

其中 j 和 i 表示跃迁中涉及的两个态量子数组，$\boldsymbol{e}$ 是辐射场 $\boldsymbol{\mathscr{E}}$ 的偏振方向，$e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$ 是入射光的空间波函数．当原子的大小远较入射光的波长小时，可将 $e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$ 展开：

$$e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}=1+i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}+\cdots. \tag{4.13}$$

这个多极展开的第一项导致电偶极跃迁 $E1$，第二项导致磁偶极 $M1$ 或电四极 $E2$ 跃迁．

1) 电偶极跃迁 $E1$

取式(4.13)的第一项代入式(4.12)，便得到第 j 个能级中的

m_j 向 i 能级中的所有 m_i 跃迁的速率：

$$A_{ji}=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{4}{3}\frac{\omega_{ji}^3}{\hbar c^3}\frac{1}{gj}\sum_{m_jm_i}|<jm_j|er|im_i>|^2, \quad (4.14)$$

其中 $g_j=2j+1$，是 j 能级的简并度. 以 $-ea_0$ 作为原子的经典偶极矩的单位，便得到 i 态的权重跃迁速率：

$$g_{ji}=(2j+1)A_{ji}=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{4}{3}\frac{e^2a_0^2\omega_{ji}^3}{\hbar c^3}S$$

$$=2.026\times10^{-6}\nu^3S\ \text{秒}^{-1} \quad (4.15)$$

其中 $\omega=2\pi c\nu$，$S\equiv\left(\sum_{m_jm_i}|\langle jm_j|er|im_i\rangle|^2\right)\Big/e^2a_0^2$.

对于各向同性激发，谱线强度 I 有：

$$I\propto g_jA_{ji}\propto\nu^4S \quad (4.16)$$

对中性原子而言，一般 $S=10$，若 $\lambda=5000$ Å $\sim\nu\doteq20000$ cm^{-1}，得到跃迁速率 A：

$$A\approx10^8\text{sec}^{-1}. \quad (4.17)$$

如果为了估计量级，我们可将矩阵元中的 er 直接取作 ea_0（即 $S=1$），于是 $A_{ji}\doteq2\times10^{-6}\nu^3$

根据类氢等电子体系的公式(见第 2 章)有：

$$\nu\propto Z^2,\quad r\propto Z^{-1},\quad A_{ji}\propto Z^4. \quad (4.18)$$

由此可知，该体系的 Z 越大，激发态寿命越短.

在更高级的近似中，单电子的束缚能 E 可表示为 Z 的幂级数：

$$E=E_0Z^2+E_1Z+E_2+E_3Z^{-1}+\cdots. \quad (4.19)$$

在跃迁中若 $\Delta n=0$，则第一项显然没有贡献（因为类氢原子的公式 $E_0\propto\frac{1}{n^2}$）. 因此

$$\nu\propto Z,\quad A\propto Z \quad (4.20)$$

2) 磁偶极跃迁 $M1$

仿照电偶极的公式，将矩阵元中的电偶极子 er 代换成磁偶

极 μ，将系数$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$代换成$\frac{\mu_0}{4\pi}$，便得到磁偶极辐射的跃迁速率：

$$A_{ji}=\frac{\mu_0}{4\pi}\frac{4}{3}\frac{4\omega_{ji}^3}{\hbar c^3}\frac{1}{g_j}\sum_{m_jm_i}|\langle jm_j|\mu|im_i\rangle|^2, \tag{4.21}$$

$$\mu=-\mu_B(L+2S)=-\mu_B(J+S). \tag{4.22}$$

为了与电偶极跃迁比较，可利用以下的公式：

$$\mu_B=\frac{\hbar e}{2m},\quad \alpha=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{\hbar c},\quad a_0=\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2},$$

$$\mu_0\varepsilon_0=\frac{1}{c^2} \tag{4.23}$$

将式(4.21)化为，

$$A_{ji}=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{4}{3}\frac{e^2a_0^2\left(\frac{\alpha}{2}\right)^2\omega_{ji}^3}{\hbar c^3}\frac{1}{g_j}\sum_{m_jm_i}|\langle jm_j|L+2S|im_i\rangle|^2 \tag{4.24}$$

公式(4.24)中的矩阵元和电偶极中的矩阵元（4.15式中的S）量级是相当的．因此(4.24)和(4.14)两式之比为，

$$A_{M1}/A_{E1}\approx\left(\frac{\alpha}{2}\right)^2(\nu_{M1}/\nu_{E1})^3=1.3\times10^{-5}(\nu_{M1}/\nu_{E1})^2 \tag{4.25}$$

可见，对于波长相等的跃迁来说，磁偶极跃迁几率比电偶极跃迁几率低 10^5.

磁偶极跃迁中 $\Delta n=0$．如果能级间隔是由电子-电子库伦相互作用引起的，则由公式(4.19)和(4.20)得到：

$$A_{M1}\propto\nu^3\propto Z^3,\quad A_{M1}/A_{E1}\propto Z^2. \tag{4.26}$$

如果能级间隔是由自旋-轨道相互作用引起的，则根据精细结构公式(3.8)有，

$$\nu\propto Z^4,\quad A_{M1}\propto\nu^3\propto Z^{12}. \tag{4.27}$$

5) 电四极跃迁 $E2$

以 $P^{(2)}$表示电四极矩，并且以 $-ea_0^2$ 来量度，则可得到电四极跃迁 $E2$ 的跃迁速率 A_{E2}，

$$A_{E2}=\frac{64\pi^6e^2c_0^4\nu^5}{15h}\frac{1}{g_j}\sum_{m_j,m_i}\left|\frac{\langle jm_j|P^{(2)}|im_i\rangle}{-ea^2}\right|^2,$$

$$g_iA_{E2}=1.1199\times10^{-22}\nu^5\sum_{m_jm_i}\left|\frac{\langle jm_j|P^{(2)}|im_i\rangle}{-ea_0^2}\right|^2. \quad (4.28)$$

对中性原子而言，电四极矩阵元与电偶极矩阵元的量级大致相同．于是近似有，

$$A_{E2}/A_{E1}\approx\frac{\pi^2a_0^2}{5}\frac{(\nu_{E2})^5}{(\nu_{E1})^3}=0.5\times10^{-16}\frac{(\nu_{E2})^5}{(\nu_{E1})^3} \quad (4.29)$$

例如，对于 $\nu=20000\text{cm}^{-1}$ 的跃迁，电四极跃迁几率比电偶极的跃迁几率低 8 个量级．对于 $n\neq0$ 的跃迁，有：

$$\nu\propto Z^2,\quad A_{E2}\propto\nu^5Z^{-4}\propto Z^6 \quad (4.30)$$

并且有，

$$A_{E2}/A_{E1}\propto Z^2,\quad \Delta n\neq0. \quad (4.31)$$

当 $\Delta n=0$ 时，

$$\nu\propto Z,\quad A_{E2}\propto\nu^5Z^{-4}\propto Z \quad (4.32)$$

于是有：

$$A_{E2}/A_{E1}\approx\text{常数},\quad \Delta n=0 \quad (4.33)$$

4) 谱线的相对强度

有几条定性的概括可以给我们提供一些关于相对强度的概念：①在 L-S 耦合下，由一个谱项向另一个谱项跃迁时，如果 $\Delta L\neq0$，则 ΔJ 与 ΔL 的符号相同的光谱线最强．其中，随着 J 的值的减小强度减小．最弱的光谱线是那些 ΔJ 的符号与 ΔL 的符号相反的跃迁．$\Delta J=0$ 的那些跃迁的光谱线具有中等强度．②对于 $\Delta L=0$ 的情况，最强的谱线是那些 $\Delta J=0$ 并且 J 具有大值的跃迁．强度也随 J 减小而减弱．对 $\Delta J=\pm1$ 的情形，J—$J-1$ 和 $J-1$—J 二者的强度相等．下面举一个实例．

CaI 在 4450 Å 邻近的 6 条谱线的波数分别是 224322.3, 22436.0, 22441.60, 22538.1, 22541.8, 22590.3cm^{-1}．首先须确定它们是哪些谱项之间的跃迁．

CaI 有两个价电子，因此形成单态和三态．根据 $L-S$ 耦合

的选择法则 $\Delta S=0$，并根据谱线的间隔，这些谱线只能发生在三态之间. 若以波数最小的谱线作为参照点，求出其它各条谱线相对于它的间隔分别为 0，3.7，9.3，105.8，109.5，158cm^{-1}. 取这些频差的比，从而求出劈裂间隔（由自旋-轨道耦合引起）的比例：

$$\frac{9.3-3.7}{3.7-0}=\frac{5.6}{3.7}\approx\frac{3}{2},$$

以及，

$$\frac{105.8-0}{158.0-105.8}=\frac{105.8}{52.2}=\frac{2}{1},$$

值得指出的是 3.7cm^{-1} 出现两次；3.7 − 0 和 109.5 − 105.8 = 3.7 cm^{-1}. 这是 Ritz 组合原理的一例. 由此可以推得一个谱项的 $J=3$，2，1，它必定是 ^3D. 另一个谱项的 J 必定是 $J=2$，1，0（因为有 6 条谱线并且 $\Delta J=0$，±1），即 ^3P. 据此得到能级图如图 4.11 所示.

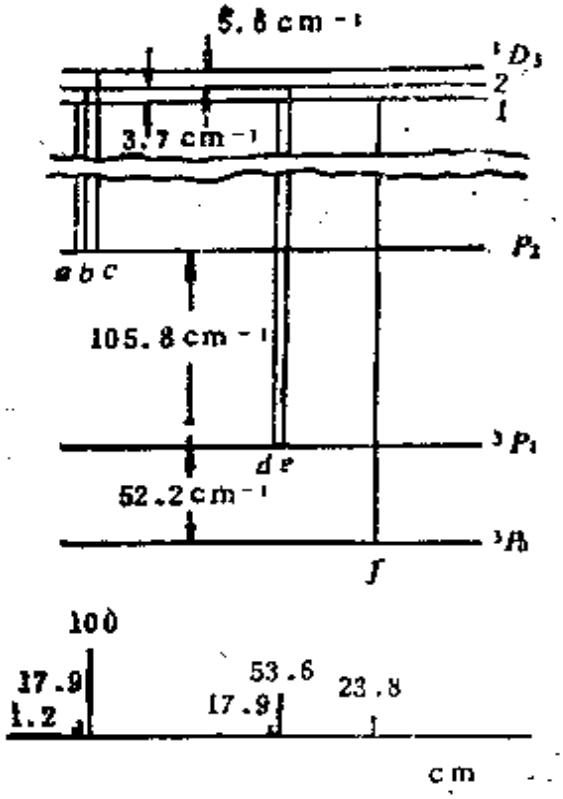


图 4.11

最强的谱线应是 $^3D_3$—$^3P_2$，这里 $\Delta L=\Delta J=1$，J 最大、最弱的谱线为 $^3D_1$—$^3P_2$，这时 $\Delta J=-\Delta L$，其余的谱线取中间强度. 实测的相对强度已在图 4.11 的下方标明，完全符合这样的定性推论.

对于更简单一些的跃迁，可以利用 Ornstein-Burger Dorgelo加和法则直接求出相对强度. 例如 ^2D—^2P的跃迁，由选择法则共有 3 条谱线，p，q，r（参见图 4.12），

由初态出发的加和公式为：

$$J=\frac{5}{2},\quad q=6k;$$

$$J=\frac{3}{2},\quad p+r=4k.$$

由末态出发的加和公式为：

$$J=\frac{3}{2},\quad p+q=4k';$$

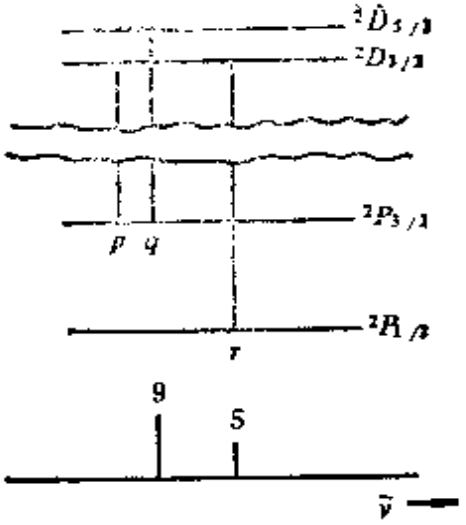


图 4.12

$$J=\frac{1}{2},\quad r=2k'.$$

因此，

$$\frac{q}{p+r}=\frac{6}{4},\quad {}^2D;$$

$$\frac{p+q}{r}=\frac{4}{2},\quad {}^2P.$$

由此解得。

$$q:r:p=9:5:1.$$

在前一例中用此法只能得到四个方程，除设定一基准线强度为 1 以外，还须实验确定一双线的比例，才能求出其余谱线的相对强度。但是，实际上这些谱线的相对强度完全符合加和法则（见图 4.11）。

4.7 双光子跃迁

氢原子的 $2^2S_{1/2}$ 是亚稳态。跃迁至 $1^2S_{1/2}$ 可以通过辐射双

光子来实现. 双光子的跃迁几率与电偶极跃迁几率相差一个因子 $\alpha(ka_0)^2 \doteq \alpha(Z\alpha)^2\left(k=\frac{2\pi}{\lambda}\right)$. 对于氢, 这个跃迁的速率为 8.23秒$^{-1}$.

据计算, $2s$—$1s$ 的双光子跃迁几率为,

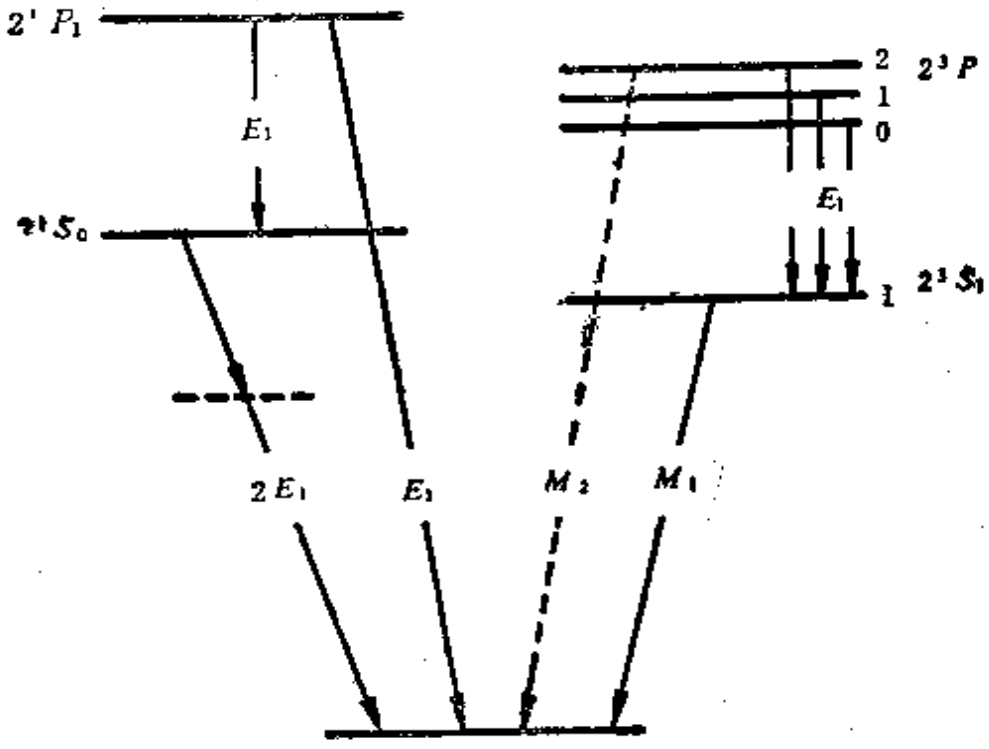
$$A(1s,\ 2s) = (8.226 \pm 0.001)Z^6\ \text{s}^{-1}.$$

$He^+ 2^2S_{1/2}$ 的寿命预期为 1.899ms. 但此公式只适合于 Z 取中等和低的值(见表 4.3).

图 4.13 是中性氦原子 $2^2S_{1/2}$ 衰变的主要模式.

表 4.3

I_{on}	τ实验	τ理论
H	——	0.1216s
He^+	1.922±0.082ms	1.899ms
S^{+15}	7.3±0.7ns	7.25ns
Ar^{+17}	3.54±0.25ns	3.57ns



选择定则 $\Delta L = 0, \pm 2$

图 4.13 选择定则 $\Delta L = 0, \pm 2$.

5 外场中的原子

在前面的讨论中，无论是 L–S 耦合，还是 j–j耦合，能级对量子数 J 还是简并的．如果将原子放在外磁场中，这时外场的方向成为特殊方向，破坏了空间的全对称性，几何简并消除使得每个能级进一步劈裂为 $2J+1$ 个子能级．在弱磁场中，这些子能级的间距为，

$$\Delta E = g\mu_B B \tag{5.1}$$

其中 g 为 Landé 因子，B 为磁场强度，μ_B 为 Bohr 磁子：

$$\mu_B = \frac{\alpha e c a_0}{2} = 9.27\times10^{-24} \text{焦尔/特斯拉}. \tag{5.2}$$

原子在磁场中的总能量，即 Hamiltonian$H$，应当追加一项由外磁场B引起的附加能量W，于是有，

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + W, \tag{5.3}$$

其中 H_0，H_1 和 H_2 已在第 4 章中给了定义．W是由外磁场B引起的能量贡献，

$$W = \mu_B \boldsymbol{B}\cdot(\boldsymbol{L}+2\boldsymbol{S}). \tag{5.4}$$

对式(5.1)只能求近似解．近似的方法视 H_1，H_2 和W 的相对大小而不同．以下主要考虑 L–S 耦合，即 H_0+H_1 是主项．然后根据W和 H_2 的相对大小分为

a) 弱场情形：反常 Zeeman 效应．这时$H_2 \gg W$．

b) 强场情形：$H_2 \ll W$，包括 Paschen-Back 效应和正常 Zeeman效应．

所谓弱场和强场都是相对于自旋-轨道相互作用引起的劈裂来说的．而自旋-轨道的耦合能随着核电荷数 Z 的增大而增大．因此强场条件对轻原子来说要比重原子容易满足得多．例如钠的 D线裂距为 17.2cm^{-1}，而锂原子D线的裂距仅为0.3cm^{-1}．在 3

特斯拉的外磁场中，可产生 $1cm^{-1}$ 的 Zeeman 劈裂，对锂已是强场，但对于钠，仍然是弱场.

在处理原子能级在磁场中的劈裂时，矢量模型是一种非常直观和简便易行的方法.

5.1 弱场情形：反常Zeeman效应 $H_z \ll W$

根据矢量模型，在此情形下矢量 $\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{S}$ 分别绕 $\boldsymbol{J}$ 迅速进动，而 $\boldsymbol{J}$ 绕外场 $\boldsymbol{B}$ 缓慢进动. 于是可以认为 $\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{S}$ 垂直于 $\boldsymbol{J}$ 的分量的时间平均为零.

式(5.3)中的 W 可写作：

$$W = -\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{B}, \tag{5.5}$$

并且有，

$$\boldsymbol{\mu} = \mu_B(\boldsymbol{L} + 2\boldsymbol{S}) \tag{5.6}$$

$\boldsymbol{\mu}$ 与 $\boldsymbol{J}$ 不共线. 但是，如上所述 $\boldsymbol{\mu}$ 垂直于 $\boldsymbol{J}$ 方向的分量的时间平均值为零. 于是，

$$\langle\boldsymbol{\mu}\rangle = \boldsymbol{\mu}_J = -g\mu_B\boldsymbol{J} \tag{5.7}$$

另由 $\boldsymbol{\mu}_J$ 定义知道，

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\mu}_J &= -\mu_B\left(\frac{\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{J} + 2\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{J}}{|\boldsymbol{J}|}\right)\frac{\boldsymbol{J}}{|\boldsymbol{J}|}\\ &= -\mu_B\left(\frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{2J(J+1)}\right.\\ &\quad \left. + 2\frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}\right)\boldsymbol{J}\\ &= -\mu_B\left(1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}\right)\boldsymbol{J}. \end{aligned}\tag{5.8}$$

比较式(5.7)和(5.8)得到，

$$g = \left(1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}\right) \tag{5.9}$$

最后得到，

$$W = -\mu_J \cdot B = g\mu_B B \cdot J = g\mu_B B M_J \qquad (5.10)$$

Landé 因子的值在 $S=0$ 时为 1，在 $L=0$ 时为 2．在 L 和 S 取其它值时，g 的取值范围很广，既可以大于 2，也可以小于 1，甚至小于零．例如，$S=3/2$，$L=1$，$J=1/2$ 时 $g_{3/2,1,1/2}=8/3$，$g_{3\ 2,2,1/2}=0$，$g_{5\ 2,3,1/2}=-2/3$.

弱场下多重态的 Zeeman 效应，即反常 Zeeman 效应的一个典型例子是碱原子 D 线在磁场中的劈裂．D 线包含两条谱线：

D_1：$n^2P_{1/2}\rightarrow n^2S_{1/2}$

D_2：$n^2P_{3\ 2}\rightarrow n^2S_{1/2}$

在弱场中，能级发生劈裂，如图5.1，5.2所示．

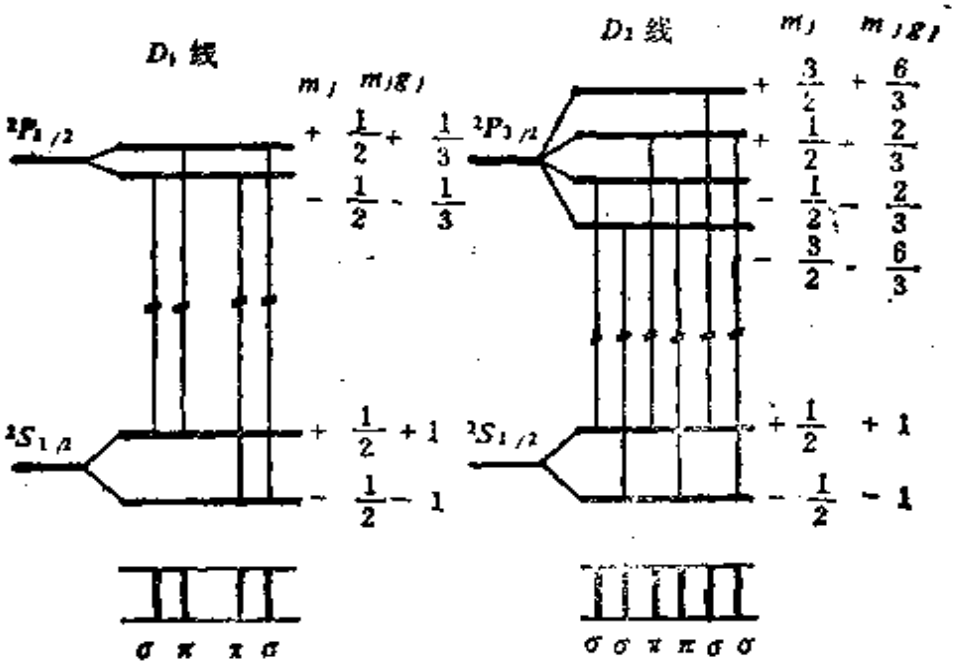


图 5.1

为了算出 Zeeman 劈裂间距，首先计算 g 因子．有几种情形的 g 因子可以立即写出：a) 单态情形：除 $^1S_0$ 以外，其余能级的 g 因子均等于 1；b) $J=0$ 的能级不必计算，因为这种能级的简并度等于 1，在磁场中不发生劈裂；c) 多重态中的 S 态，$g=2$.

在目前的问题中，g 因子计算如下：

谱　项	$^2S_{1/2}$	$^2P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$
g 因子	2	2/3	4/3

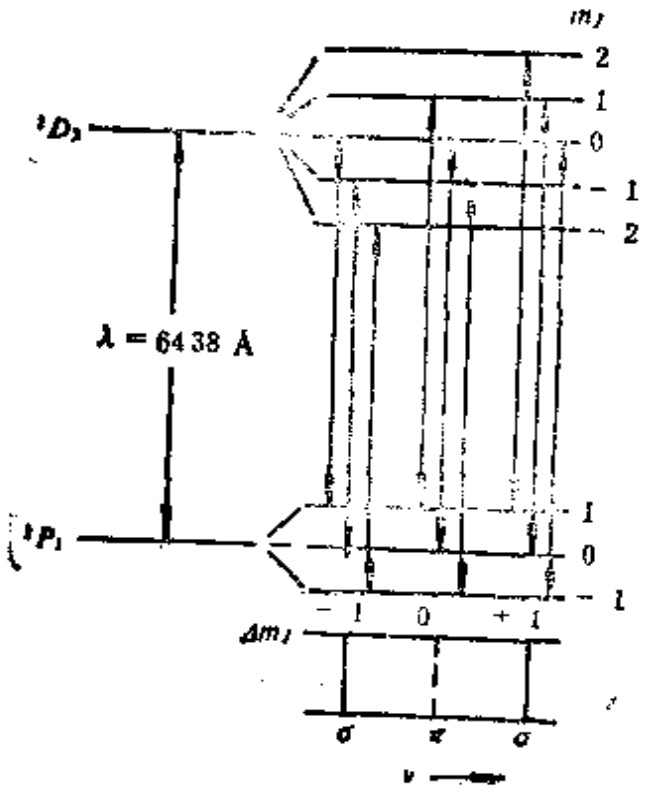


图 5.2

选择定则：

$\Delta M_J = 0$ (π线)，

$\Delta M_J = \pm 1$ (σ线)．

在图 5.1 中列出了所有可能的跃迁．一共有10条谱线．每个跃迁对应一条谱线．

对于单态来说，$g=1$，能级的劈裂间距为 $\mu_B B$ 因此根据选择定则，虽然跃迁可能大大超过三个，但谱线只有三条（1条π线，2条σ线），称之为正常 Zeeman 效应．图 5.2 是 Cd 原子的 $\lambda = 6438$ Å 谱线在磁场中的劈裂．相应于 $^1P_1$—$^1D_2$ 跃迁．一共有9个跃迁，但只有三条谱线．

5.2 强场情形：Paschen-Back效应 $H_1 > W > H_2$

首先略去 H_2，这时 $\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{S}$ 解耦．这两个矢量分别绕外场 B 进动，因此无 $\boldsymbol{J}$ 可言．于是 W 可写作，

$$W = (M_L + 2M_S)\mu_B B. \tag{5.11}$$

由式(5.11)可知，除 S 态的 Zeeman 劈裂为 $2\mu_B B$ 以外，其余均为 $\mu_B B$．根据选择定则 $\Delta M_L = 0, \pm 1$，并考虑到 $\Delta M_S = 0$，谱线在磁场中一分为三．通常也称之为正常 Zeeman 效应．

其次，进一步考虑加入 H_2 的影响：

$$H_2 = A\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} = A(\boldsymbol{L}_x\boldsymbol{S}_x + L_yS_y + \boldsymbol{L}_z\boldsymbol{S}_z). \tag{5.12}$$

经过计算(见 5.4)，得到，

$$H_2 = AM_LM_S. \tag{5.13}$$

因此在 Paschen-Back 效应中W可写作，

$$W = \mu_B B(M_L + 2M_S) + AM_LM_S. \tag{5.14}$$

仍然以 ^2P 为例，它在磁场中的劈裂以及与 ^2S 之间的跃迁如图 5.3 所示．由该图可见，

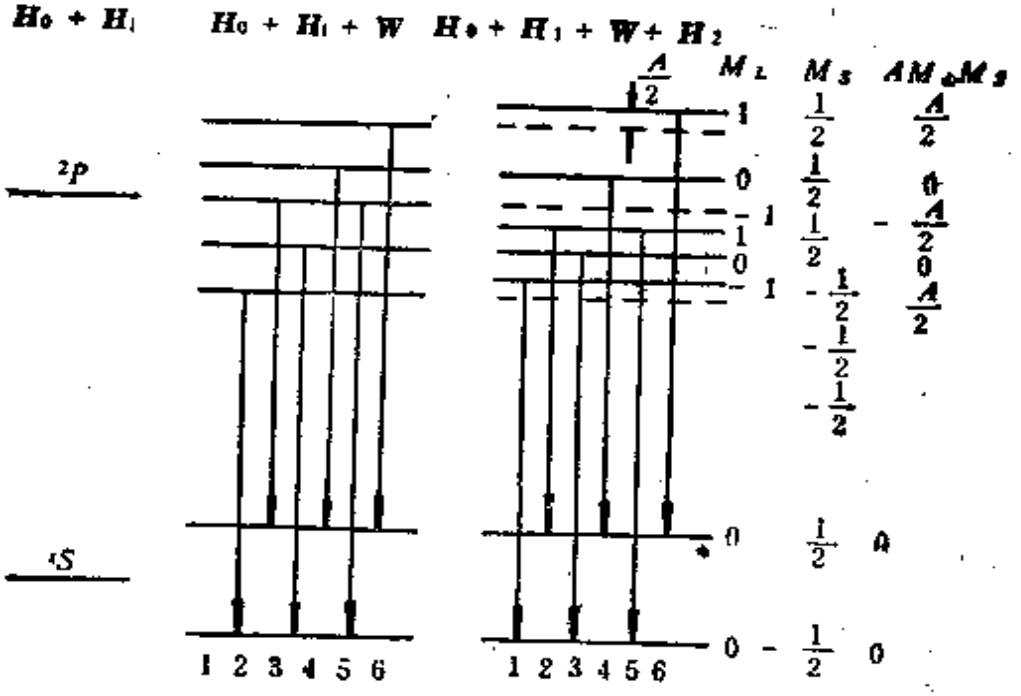


图 5.3

在正常 Zeeman 效应中，谱线 1 和 2， 3 和 4， 5 和 6 都两两相等，因此只观测到 3 条谱线，在引入 H_2 后， 1 和 2， 5 和 6 都稍稍分开，成为四条线， 1 和 2 及 5 和 6 两对线各对的间隔为 A．而 3 和 4 仍然合成一条线．

5.3 利用微扰方法的统一处理

认为 $H_0 + H_1$ 是主项，而 $H_2 + W$ 是微扰 H'．

$$H' = H_2 + W = \mu_B B(L_z + 2S_z) + A\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} \tag{5.15}$$

采用波函数 $|LSM_LM_S\rangle$ 来计算矩阵元，

$$\langle L'S'M'_LM_S|L_z + 2S_z|LSM_LM_S\rangle$$
$$= (M_L + 2M_S)\,\delta_{L',S',M_L,M_S;L,S,M_L,M_S} \tag{5.16}$$

并且有，

$$\langle L'S'M_L'M_S'|\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}|LSM_LM_S\rangle$$

$$=\langle L'S'M_L'M_S'|\frac{1}{2}(L_+S_-+L_-S_+)+L_zS_z|LSM_LM_S\rangle, \qquad (5.17)$$

以及，

$$\langle J,\ M\pm1|J_\pm|JM\rangle=\sqrt{J(J+1)-M(M\pm1)}. \qquad (5.18)$$

下面仍以 ^2P 态为例，进行计算. ^2P 态一共有 6 个微观态 $(|M_LM_S\rangle)$：$|1\ \frac{1}{2}\rangle$，$|1\ -\frac{1}{2}\rangle$，$|0\frac{1}{2}\rangle$，$|0\ -\frac{1}{2}\rangle$，$|-1\ \frac{1}{2}\rangle$，$|-1\ -\frac{1}{2}\rangle$. 以这些态矢来求出微扰项 H' 的矩阵元，如表5.1所示.

表 5.1

	$\|1\ \frac{1}{2}\rangle$	$\|1\ \frac{1}{2}\rangle$	$\|0\ \frac{1}{2}\rangle$	$\|0\ -\frac{1}{2}\rangle$	$\|-1\ \frac{1}{2}\rangle$	$\|-1\ -\frac{1}{1}\rangle$
$\langle 1\ \frac{1}{2}\|$	$\frac{1}{2}A+\mu_BB$					
$\langle 1\ -\frac{1}{2}\|$		$-\frac{1}{2}A$	$\frac{1}{\sqrt{2}}A$			
$\langle 0\ \frac{1}{2}\|$		$\frac{1}{\sqrt{2}}A$	μ_BB			
$\langle 0\ -\frac{1}{2}\|$				$-\mu_BB$	$\frac{1}{\sqrt{2}}A$	
$\langle -1\ \frac{1}{2}\|$				$\frac{1}{\sqrt{2}}A$	$-\frac{1}{2}A$	
$\langle -1\ -\frac{1}{2}$						$\frac{1}{2}A-\mu_BB$

$$\frac{1}{2}A+\mu_BB-E=0, \qquad (5.19a)$$

$$\begin{vmatrix} -\frac{A}{2}-E & \frac{1}{\sqrt{2}}A \\ \frac{1}{\sqrt{2}}A & \mu_BB-E \end{vmatrix}=0, \qquad (5.19b)$$

$$\begin{vmatrix} -\mu_B B - E & \frac{1}{\sqrt{2}}A \\ \frac{1}{\sqrt{2}}A & -\frac{A}{2} - E \end{vmatrix} = 0, \tag{5.19c}$$

$$\frac{1}{2}A - 2\mu_B B - E = 0. \tag{5.19d}$$

解得，

$$\frac{E_1}{A} = 2\frac{\mu_B B}{A} + \frac{1}{2}, \tag{5.20a}$$

$$\frac{E_{2,3}}{A} = \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{2\mu_B B}{A} - \frac{1}{2}\right) \pm \left[\left(\frac{\mu_B B}{A}\right)^2 + \left(\frac{\mu_B B}{A}\right) + \frac{9}{4}\right]^{1/2}\right\}, \tag{5.20b}$$

$$\frac{E_{4,5}}{A} = \frac{1}{2}\left\{-\left(\frac{\mu_B B}{A} + \frac{1}{2}\right) \pm \left[\left(\frac{\mu_B B}{A}\right)^2 - \left(\frac{\mu_B B}{A}\right) + \frac{9}{4}\right]^{1/2}\right\}, \tag{5.20c}$$

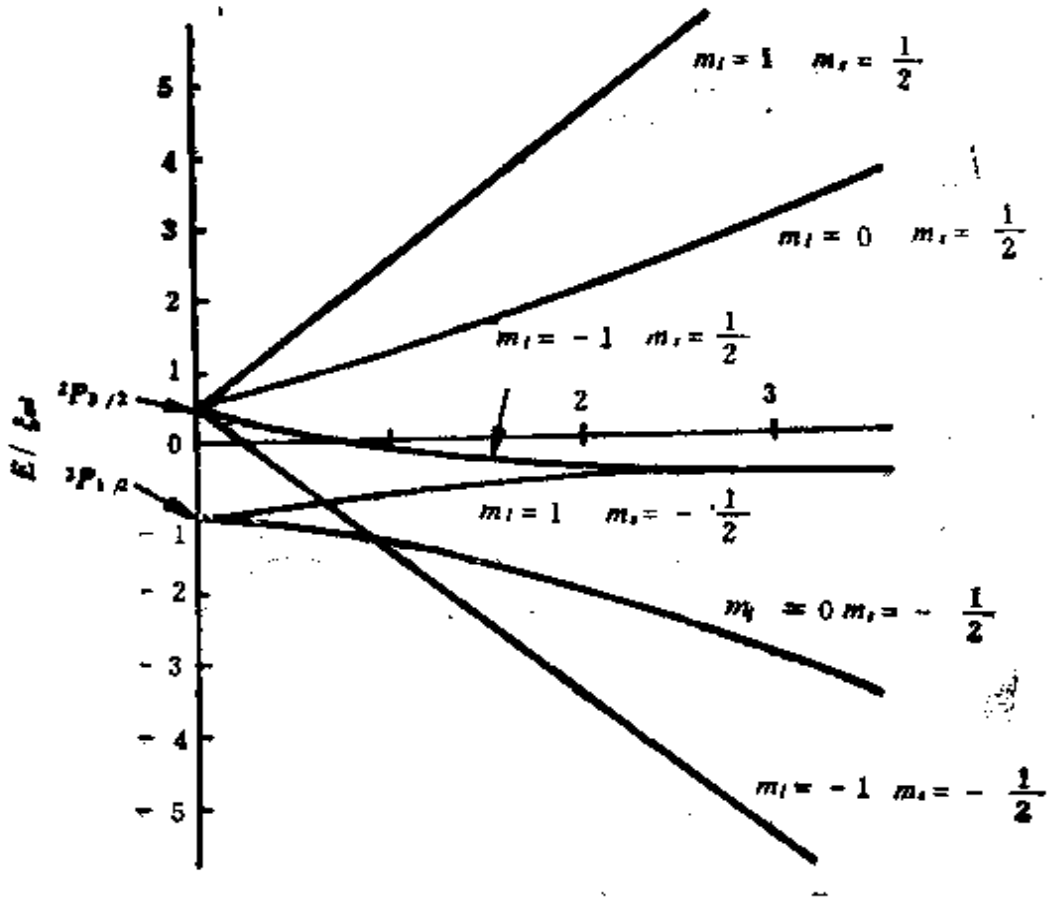


图 5.4

$$\frac{E_6}{A}=-2\frac{\mu_B B}{A}+\frac{1}{2}. \tag{5.20d}$$

将上面的解在图5.4和5.5中表示出.

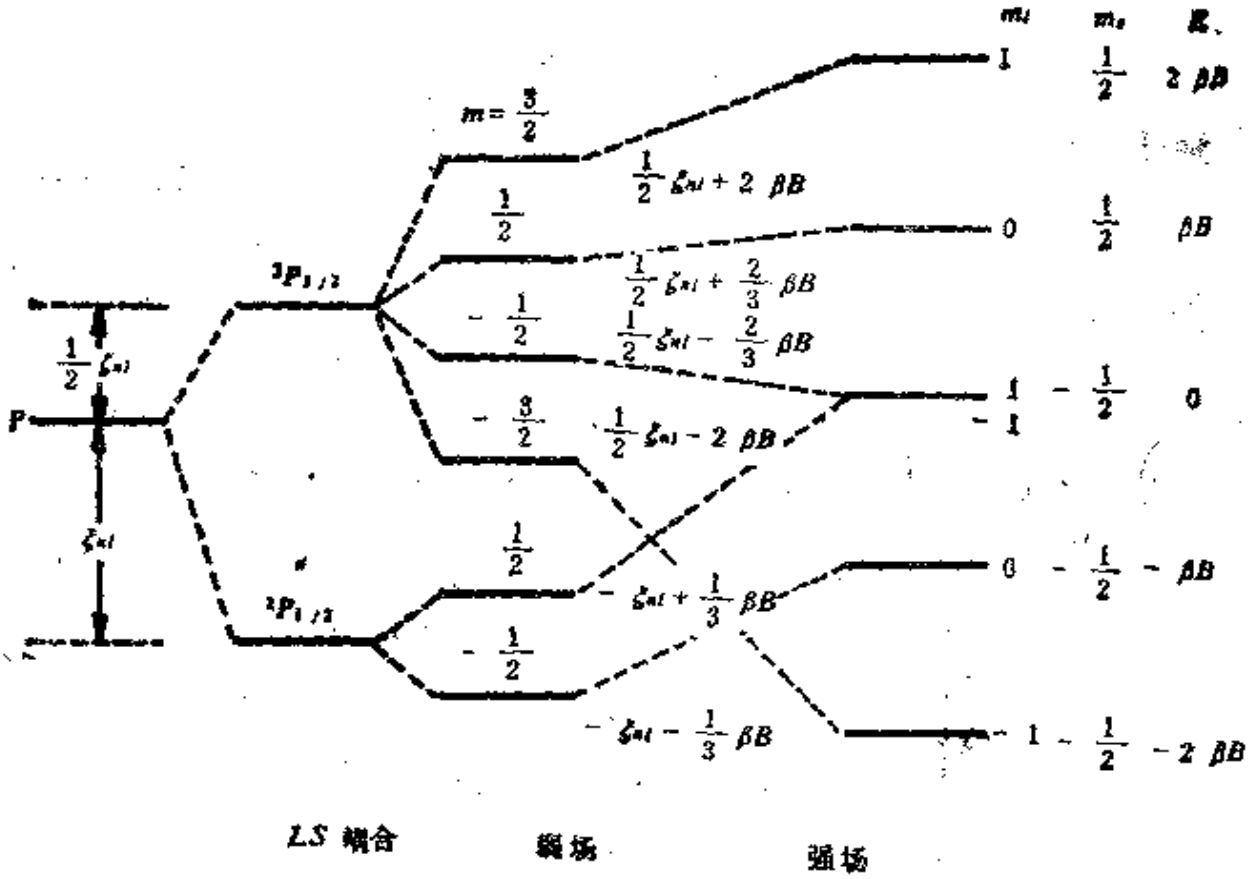


图 5.5

当 $\mu_B B\gg A$ 时，即强场情形，Paschen-Back 区（一般又称为正常 Zeeman 效应）.

$$E=W=\mu_B B(M_z+2M_s) \tag{5.21}$$

当 $\mu_B B\ll A$ 时，弱场情形，若取至 B 的线性项，则 E 为：

$$\left.\begin{aligned}&E_1=\frac{1}{2}A+2\mu_B B,\quad E_2=\frac{1}{2}A+\frac{2}{3}\mu_B B,\quad E_3=-A+\frac{1}{3}\mu_B B\\&E_4=\frac{1}{2}A-\frac{2}{3}\mu_B B,E_5=-A-\frac{1}{3}\mu_B B,\quad E_6=\frac{1}{2}A-2\mu_B B\end{aligned}\right\} \tag{5.22}$$

5.4 j–j耦合下的Zeeman效应

1) **弱场情形**

H_0+H_2为主项，而$H_1 \gg W$，后一条件使$\boldsymbol{j}_i$耦合成$\boldsymbol{J}$.

仿照L–S耦合情形，将原子的总磁矩写为，

$$\boldsymbol{\mu}_J = -g_1\mu_B\boldsymbol{j}_1 + (-g_2\mu_B\boldsymbol{j}_2) = -g\mu_B\boldsymbol{J}$$

因为$\boldsymbol{j}_1$和$\boldsymbol{j}_2$绕$\boldsymbol{J}$迅速进动，$\boldsymbol{\mu}_J$的时间平均值为，

$$\begin{aligned}\langle\boldsymbol{\mu}_J\rangle &= \left(-g_1\mu_B\frac{\boldsymbol{J}}{|\boldsymbol{J}|}\cdot\boldsymbol{j}_1 - g_2\mu_B\frac{\boldsymbol{J}}{|\boldsymbol{J}|}\cdot\boldsymbol{j}_2\right)\frac{\boldsymbol{J}}{|\boldsymbol{J}|}\\ &= -\mu_B\left(g_1\frac{J(J+1)+j_1(j_1+1)-j_2(j_2+1)}{2J(J+1)}\right.\\ &\quad\left.+g_2\frac{J(J+1)+j_2(j_2+1)-j_1(j_1+1)}{2J(J+1)}\right)\boldsymbol{J}\\ &= -g\mu_B\boldsymbol{J}. \qquad (5.24)\end{aligned}$$

最后得到，

$$\begin{aligned}g &= g_1\frac{J(J+1)+j_1(j_1+1)-j_2(j_2+1)}{2J(J+1)}\\ &\quad+g_2\frac{J(J+1)+j_2(j_2+1)-j_1(j_1+1)}{2J(J+1)}. \qquad (5.25)\end{aligned}$$

2) **强场情形** $H_2 > W > H_1$

首先将外磁场$\boldsymbol{B}$引起的微扰能量W加到H_0+H_2的解上，使得由$\boldsymbol{j}_1$和$\boldsymbol{j}_2$表征的能级部分消简并(j_1和j_2的简并度分别为$2j_1+1$和$2j_2+1$)．然后再加入微扰$H_1 = A\boldsymbol{j}_1\cdot\boldsymbol{j}_2$．最后得到能量移动$\Delta E$，

$$\Delta E = (g_1m_{j_1} + g_2m_{j_2})\mu_BB + Am_{j_1}m_{j_2}. \qquad (5.26)$$

这和前面所述的 Paschen–Back 效应形式相仿．

5.5 电子自旋共振(ESR)

Zeeman 分裂的能级(m_J)间的跃迁是禁戒的．但是在垂直于恒定磁场$\boldsymbol{B}$的方向再加一交变磁场$B_1(t)$，将其频率ν调到刚好

相应于 Zeeman 劈裂间距．原子吸收了场的能量改变布居状况．当 $B_1(t)$ 不满足这个条件时，原子不吸收场的能量．在实验中固定 $B_1(t)$ 的频率，改变静磁场 $\boldsymbol{B}$，使 Zeeman 劈裂间距恰好等于 $h\nu$，于是在波谱上出现一个吸收峰，这就是电子自旋共振．

电子自旋共振是一种波谱技术，用以研究带有一个或多个未配对电子的分子或原子．这个技术的应用有一个严格的限制：它对于常见的配对电子，即饱和电子自旋是无能为力的．尽管如此，这种技术对许多系统意义重大．例如基团，光激发亚稳三重态，过渡金属离子．ESR 的主要作用是：a) 查明分子的电子和化学结构以及固体中的缺陷，例如原子，离子和分子杂质，物理和化学缺陷，纯净晶体(激子)和缺陷的带未配对电子的激发态（三重态）；b) 阐明动力学过程，例如，电子自旋的运动及其和晶格的相互作用．

我们首先考虑处于 S 态的未配对电子．图 5.6 上半部的左右侧分别表示 $S=\frac{1}{2}$ 和 $S=1$ 在磁场 B 中的 Zeeman 劈裂随着磁场强度的增强而增大．当劈距 ΔE 恰好相应于 $B_1(t)$ 的频率 ν，$\Delta E = g\mu_B B = h\nu$，交变场的能量被吸收，谱图上出现一个吸收峰，如图5.6下半部所示．可是，无论 $S=0$ 或 1，都仅仅出现一个峰．

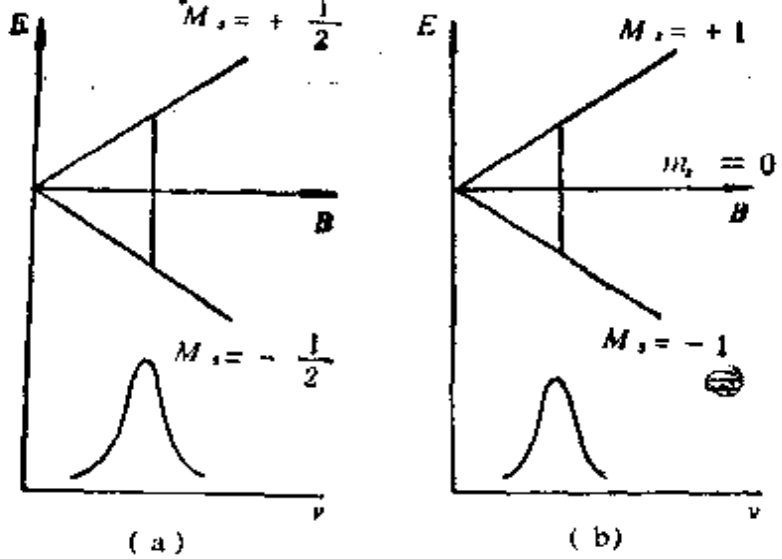


图 5.6

在晶体中离子受周围环境的影响产生所谓零场劈裂．例如在

三角对称的晶体势场中，即使没有外场，刚刚所说的 ^3S的$M_s=\pm1$的能级相对于 $M_s=0$ 的态移动一个能距D. 这时的自旋Hamiltonian可写作：

$$H_s=\mu_B g_{//} B_z S_z + DS_z^2. \tag{5.27}$$

其中D为不随外场 B_z 改变的常量，$g_{//}$ 是在平行于 z 方向测得的 Landég 因子. 当 $B_z=0$时，$H_s=DS_z^2$，这就是零场劈裂，见图5.7上半部.

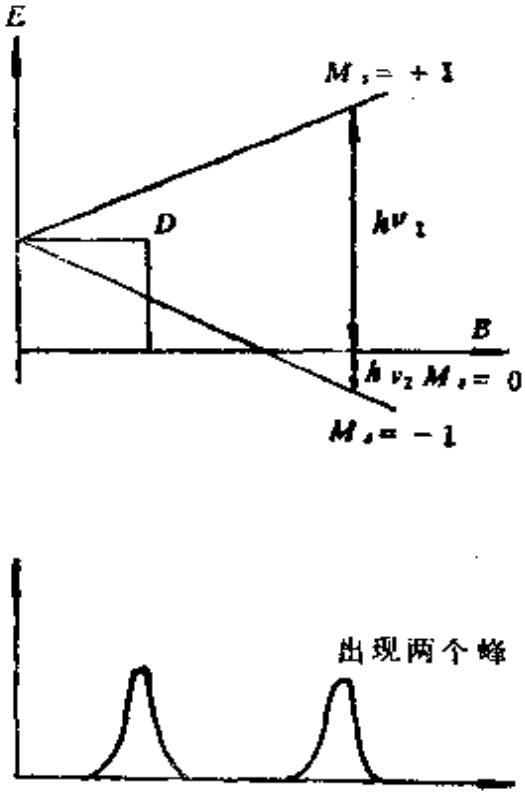


图 5.7

在静磁场中，$M_s=0$ 的能级不发生能量移动，而 $M_s=\pm1$ 则发生劈裂. 如图 5.7 所示. 当横向交变磁场的频率一定时，因 $M_s=+1$和$M_s=-1$ 两个能级距离 $M_s=0$ 不相等，显然有两个静场B的值相应于$\Delta M=\pm1$的跃迁. 从而出现两个吸收峰，见图 5.7 下半部. 由此可以得到晶体结构的信息.

5.6 双共振与光泵

不同 Zeeman 分量的偏振是不同的. 当谱分辨本领不能满足要求或谱线过宽时，可利用偏振性质选择激发个别 Zeeman 分量. 这是一种最简单的光泵.

这方面最早的一例是采用汞原子实现的. 参照图 5.8 下方，将汞原子置于磁场B中，一束 π 偏振光使该原子跃迁到激发态 $^3P_1$ 的 $M_J=0$ 能级. 由该原子发出的辐射也是 π 光. 这时在垂直于B方向施加一高频场 $B_1(t)$，诱发 $\Delta M_J=\pm1$ 的跃迁，使 $M_J=\pm1$的能级布居. 这两个跃迁发出圆偏振σ光，出射方向垂直于 π

光．这束 σ 光可利用来指示和测量 Zeeman 能级之间 $\Delta M = \pm 1$ 的跃迁，即电子自旋共振．图 5.8 的上方是激发—跃迁循环过程的示意图．下半部是实验安排示意图．

利用光来指示电子自旋共振，可以达到很高的指示灵敏度．这是因为自旋共振中的低能量子借助高能光量子来指示的缘故．借此，使得测量短寿命激发态的 ESR 成为可能．这种双共振方法在最近三、四十年来获得巨大意义．

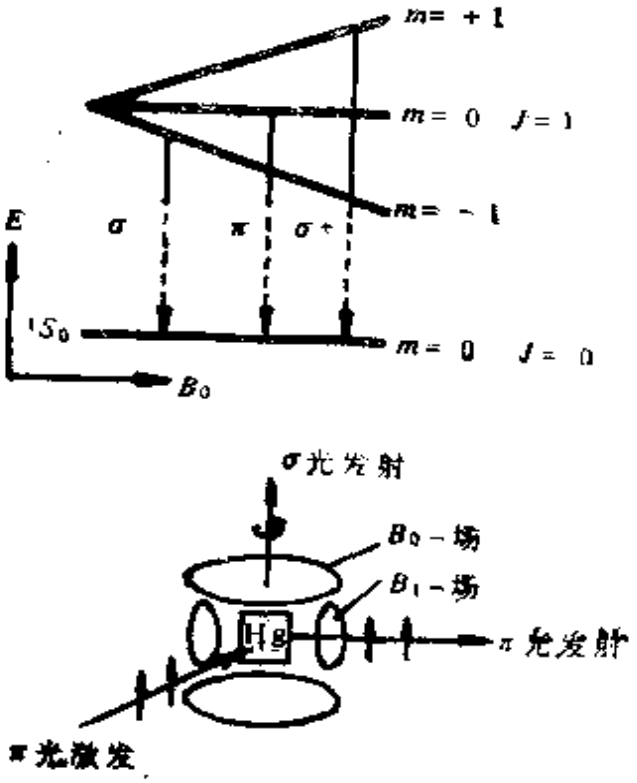
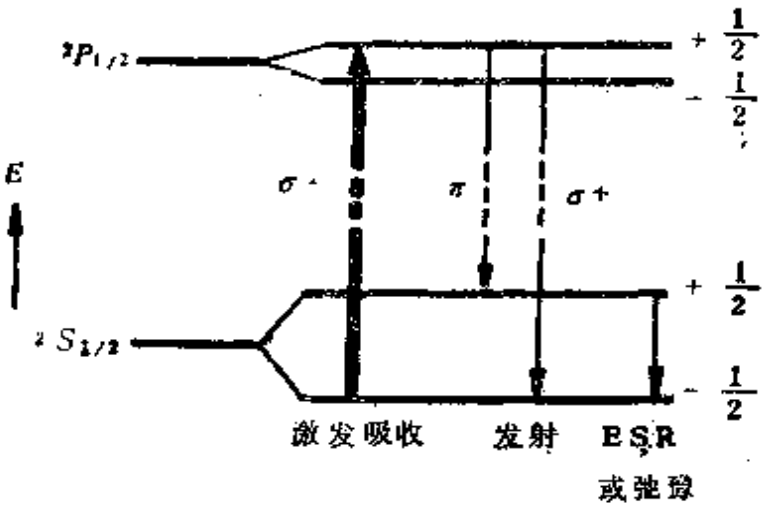


图 5.8

其次，以钠 D 线来解说光泵原理．参见图5.9，这里将利用 $^2P_{1/2}$ 和 $^2S_{1/2}$ 之间的跃迁．在静磁场 $\boldsymbol{B}$ 中，钠的能级 $^2P_{1/2}$ 和 $^2S_{1/2}$ 都一分为二．以 σ^+ 的偏振光激发，使 $^2P_{1/2}$ 的 $M_J = \frac{1}{2}$ 的能级布居．这时，或者由 $^2P_{1/2}$ 的 $M_J = \frac{1}{2}$ 跃迁至 $^2S_{1/2}$ 的 $M_J = +\frac{1}{2}$，发出 π 光，或者由上能级的 $M_J = +\frac{1}{2}$ 跃迁至下能级的 $M_J = -\frac{1}{2}$ 发出 σ 光．显然，在抽运循环中，$^2S_{1/2}$ 的 $M_J = +\frac{1}{2}$ 布居的增加是以其 $M_J = -\frac{1}{2}$ 的布居的减少为代价的．若钠原子之间以及原子同器壁之间的碰撞不足以使布居迅速恢复平衡，则可在 $\boldsymbol{B}$ 的垂直方向加一个微波场 $B_1(t)$ 诱发回到基态的跃迁．这个 ESR 跃迁将改变能级的布居，



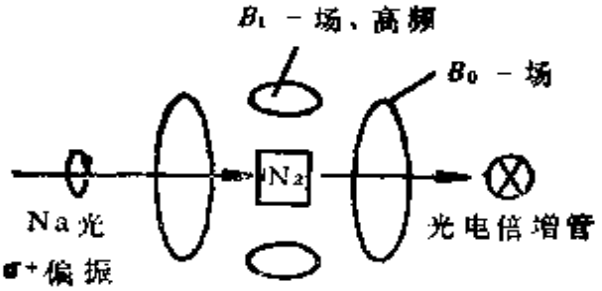


图 5.9

使$S_{1/2}$的$M_J=-\frac{1}{2}$至$^2P_{1/2}$的$M_J=+\frac{1}{2}$的激发光吸收强度改变，从而对 ESR 作出指示.

5.7 自旋回波

如前所述，有很多关于自旋的重要实验都是在静磁场$\boldsymbol{B}_0$(//z)和交变磁场$\boldsymbol{B}_1(t)$（在xy平面内）正交叠加的条件下完成的．现在我们描写一个有趣的现象，自旋倒向．这个现象可用于精确测量磁矩，精细结构分析以及观测液体和固体中的弛豫过程.

在磁场中的电子自旋方程可写作：

$$2\cdot\frac{e}{m}\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{s}\psi=i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} \tag{5.28}$$

其中，

$$\boldsymbol{B}=\boldsymbol{B}_0+\boldsymbol{B}_1(t),$$

$$\boldsymbol{B}_0=(0,0,B_z),\quad \boldsymbol{B}_1(t)=(B_x(t),\ B_y(t),\ 0). \tag{5.29}$$

令，

$$\psi=c_1(t)\psi_1+c_2(t)\psi_2, \tag{5.30}$$

且有，

$$\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{S}=B_xs_x+B_ys_y+B_zs_z, \tag{5.31}$$

$$s_x=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix},\quad s_y=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix},\quad s_z=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}. \tag{5.32}$$

从而得到，

$$2\cdot\frac{e}{2m}\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{S}=\mu_B\begin{pmatrix}B_z&B_x-iB_y\\B_x+iB_y&-B_z\end{pmatrix}. \tag{5.33}$$

将式(5.33)代入式(5.28)得，

$$\mu_BB_zc_1(t)+\mu_B(B_x-iB_y)c_2(t)=i\hbar\dot{c}_1(t), \tag{5.34a}$$

$$\mu_B(B_x+iB_y)c_1(t)-\mu_BB_zc_2(t)=i\hbar\dot{c}_2(t). \tag{5.34b}$$

令，

$$B_x=H\cos\omega t,\quad B_y=H\sin\omega t,$$

$$B_x\pm iB_y=H\exp(\pm i\omega t). \tag{5.35}$$

代入(5.34)，

$$(\hbar\omega_0/2)c_1+\mu_BH\exp(-i\omega t)c_2=i\hbar\dot{c}_1, \tag{5.36a}$$

$$\mu_BH\exp(i\omega t)c_1-(\hbar\omega_0/2)c_2=i\hbar\dot{c}_2, \tag{5.36b}$$

其中 $\hbar\omega_0=2\mu_BB_z$. 令，

$$c_1(t)=d_1(t)\exp(-i\omega_0t/2),\quad c_2(t)=d_2(t)\exp(i\omega_0t/2). \tag{5.37}$$

将式(5.37)对 t 求微商，并在等式两端乘以$i\hbar$，

$$i\hbar\dot{c}=(\hbar\omega_0/2)c_1(t)+i\hbar\dot{d}_1\exp(-i\omega_0t/2), \tag{5.38a}$$

$$\dot{c}_2=(-\hbar\omega_0/2)c_2(t)+i\hbar\dot{d}_2\exp(i\omega_0t/2). \tag{5.38b}$$

代入式(5.36)，得到，

$$\mu_BH\exp[-i(\omega-\omega_0)t]d_2=i\hbar\dot{d}_1, \tag{5.39a}$$

$$\mu_BH\exp[i(\omega-\omega_0)t]d_1=i\hbar\dot{d}_2. \tag{5.39b}$$

当，

$$\omega-\omega_0=0, \tag{5.40}$$

得到，

$$\mu_B H d_2 = i\hbar \dot{d}_1, \tag{5.41}$$

$$\mu_B H d_1 = i\hbar \dot{d}_2. \tag{5.42}$$

将式(5.41)对 t 微商后代入式(5.42)得到，

$$\ddot{d}_1 + \frac{\mu_B^2 H^2}{\hbar^2} d_1 = 0, \tag{5.43}$$

令 $\mu_B H/\hbar = \Omega$，解得，

$$d_1 = a\sin(\Omega t + \varphi), \tag{5.44}$$

$$d_2 = ia\cos(\Omega t + \varphi). \tag{5.45}$$

选取 $\varphi = 0$，并由归一化条件得到 $a = 1$，最后得到，

$$\begin{aligned}\psi(t) &= \sin(\Omega t)\exp(-i\omega_0 t/2)\psi_\uparrow + i\cos(\Omega t)\exp(i\omega_0 t/2)\psi_\downarrow \\ &= \alpha\psi_\uparrow + \beta\psi_\downarrow \\ &= \begin{pmatrix}\alpha \\ \beta\end{pmatrix},\end{aligned} \tag{5.46}$$

其中，

$$\alpha = \sin(\Omega t)\exp(-i\omega_0 t/2), \tag{5.47}$$

$$\beta = i\cos(\Omega t)\exp(i\omega_0 t/2). \tag{5.48}$$

$$\begin{aligned}\langle s_z\rangle &= \frac{\hbar}{2}(\alpha^*\beta^*)\begin{pmatrix}1 & 0 \\ 0 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\alpha \\ \beta\end{pmatrix} \\ &= -(\hbar/2)\cos(2\Omega t)\end{aligned} \tag{5.49}$$

由此得到，

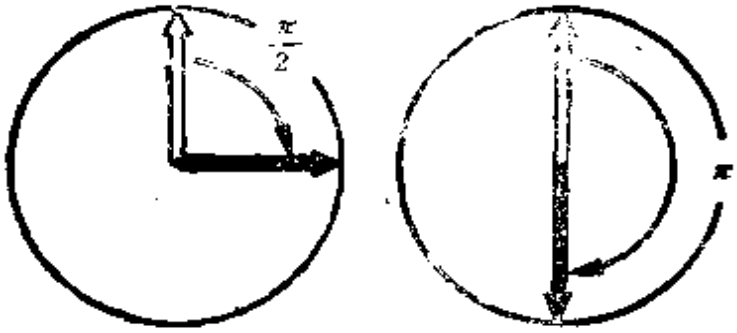
$$\langle s_x\rangle = -\frac{\hbar}{2}\sin(2\Omega t)\sin(\omega_0 t), \tag{5.50}$$

$$\langle s_y\rangle = \frac{\hbar}{2}\sin(2\Omega t)\cos(\omega_0 t). \tag{5.51}$$

式(5.49)表明自旋的 z 分量以频率 2Ω 上下振荡，若在 $t = 0$ 时，自旋向上，则随时间逐渐转到向下，然后再向上. 式(5.50)和(5.51)表示在(xy)平面中自旋运动由两部分组成，即在 (xy) 平面内以频率 ω_0 迅速旋转的运动和以频率 $2\Omega t$ 的调制. 在图 5.10 中以矢量表示了自旋运动。

在 $t=0$ 时，

$$\langle s_x \rangle = -\frac{\hbar}{2}. \tag{5.52}$$



■ 5.10

当，

$$2\Omega t = \frac{\pi}{2},\quad t = \pi/(4\Omega) = \pi\hbar/(4\mu_B H) \tag{5.53}$$

时，

$$\langle s_x \rangle = 0.$$

当，

$$t = \pi\hbar/(2\mu_B H) \tag{5.54}$$

时，

$$\langle s_x \rangle = \frac{\hbar}{2}. \tag{5.55}$$

如果外场恰好使自旋转向 $\pi/2$，则称为$\pi/2$–脉冲．若使自旋完全倒向，则称为 π–脉冲．我们首先施加一个$\frac{\pi}{2}$–脉冲，在许多实际场合下，由于磁场的局部不均匀，使得所有自旋并不是都取相等的旋进速度，而是稍有差别．随着时间的增加，这些自旋方向呈扇形散开如图5.11所示．一个个旋进的自旋能够发射辐射，可是，由于这些自旋的相位有差别，因此辐射也是不同相位的，最终使总强度削弱．这时再加一个π脉冲，从而使自旋倒向，可以使总强度恢复到最大．这可以和跑道上的运动员相比．最初，运

动员都在起跑点上，指令枪响（$\triangleq\pi/2$ 脉冲）后，由于参赛者们的速度不一样，随着时间的流逝，他们各自离起跑点的距离远近不

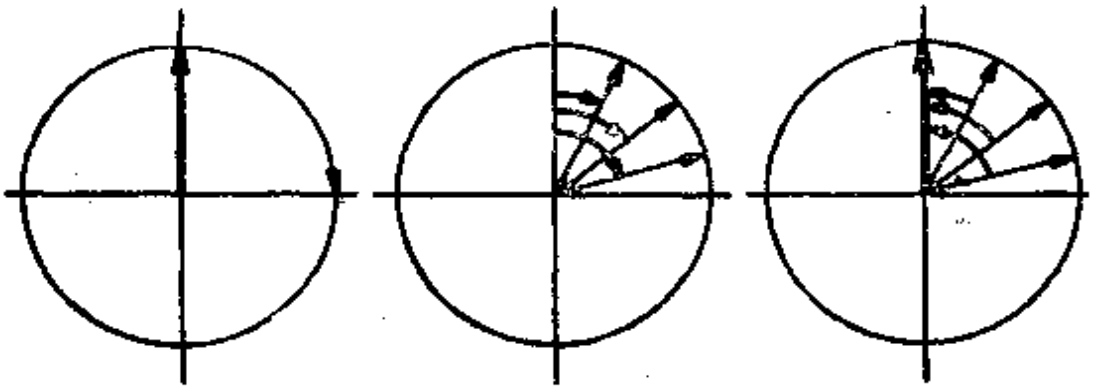


图 5.11

一．第二声枪响(相当于 π- 脉冲)所有运动员掉转方向，这时殿后者成为首者，以原来的速度向起跑点跑去．显然他们在同一时间回到起跑点．对于自旋，则在π-脉冲之后的一定时间，所有自旋取相同的位相，原来的辐射得以恢复．但是这个图像还需作某些修正．这是由于自旋的不可逆相位不稳定性所致，即所谓均匀线宽(我们在下面的 Bloch 方程中还要讨论)，如图5.12所示．于是发

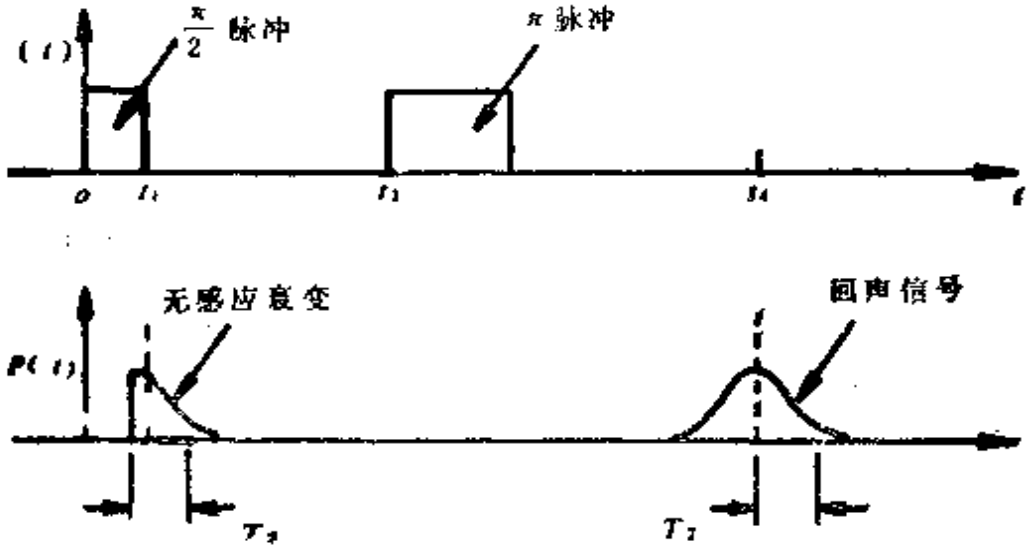


图 5.12

射强度不能完全恢复．均匀线宽的根源在于自旋同晶格振动的相互作用．

上面描述的$\pi/2$-和π-脉冲的过程称为自旋回声. 图 5.13 是水中质子的自旋发射和自旋回声发射. 图5.14中,在$t=0$时施加$\pi/2$-脉冲, 然后在$t=\tau$, 3τ, 5τ, …, $(2n-1)\tau$施加π-脉冲, 结果在$t=2\tau$, 4τ, …, $2n\tau$观测到回声. 可以看到峰高按$f(n)=\exp(-2n\tau/T_2)$形式衰减. T_2是表征均匀加宽的弛豫时间.

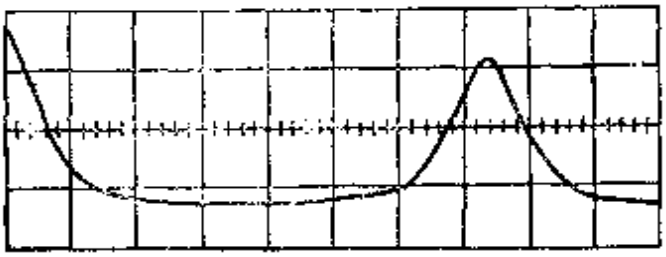


图 5.13

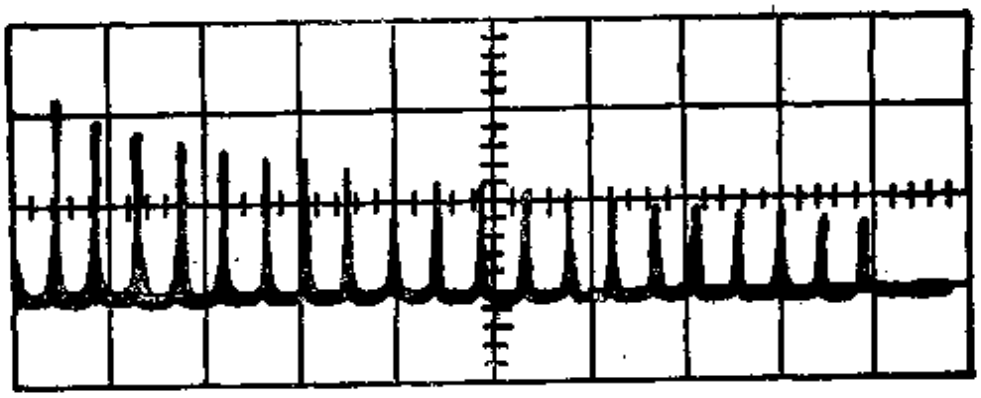


图 5.14

为了进一步考察自旋运动过程, 我们将导出一组唯象描写的自旋在磁场中的运动方程, 即 Bloch 方程. 在其中既考虑到激发态本身的性质, 也包括了环境对自旋运动的影响.

将式(5.49)($\langle s_x\rangle$), 式(5.50)($\langle s_z\rangle$)和式(5.51)($\langle s_y\rangle$)对时间t求微商, 得到,

$$\left.\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\langle s_x\rangle}{\mathrm{d}t}&=\frac{e}{m}\langle s_z\rangle B_y-\frac{e}{m}B_z\langle s_y\rangle\\ \frac{\mathrm{d}\langle s_y\rangle}{\mathrm{d}t}&=-\frac{e}{m}\langle s_z\rangle B_x+\frac{e}{m}B_z\langle s_x\rangle\\ \frac{\mathrm{d}\langle s_z\rangle}{\mathrm{d}t}&=-\frac{e}{m}\langle s_x\rangle B_y+\frac{e}{m}B_x\langle s_y\rangle\end{aligned}\right\}\qquad(5.56)$$

其中最后一式利用了 $\cos^2\omega_0 t + \sin^2\omega_0 t = 1$. 如果注意到,

$$\mu = -\frac{e}{m}\langle s\rangle \tag{5.57}$$

那末,

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle s\rangle = \mu \times B. \tag{5.58}$$

这和电流圈运动方程完全一致，在很多情况下粒子自旋的轨道运动受环境(例如晶格振动)的不断干扰. 因此自旋进动并非均匀，而是经常地发生相移. 随着时间的推移自旋的相位弥散越来越均匀，偏离期待值的正、负的几率趋于相等. 最终使自旋在某一方向(例如 x 方向)的平均值趋于零. 为了描写这个过程，唯象地引入弛豫时间T_2:

$$\left.\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(s_x)_{\text{不相干}} &= -\frac{1}{T_2}\langle s_x\rangle\\ \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(s_y)_{\text{不相干}} &= -\frac{1}{T_2}\langle s_y\rangle\end{aligned}\right\} \tag{5.59}$$

其中,

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2\,\text{非均匀}}} + \frac{1}{T_{2\,\text{均匀}}} \tag{5.60}$$

$T_{2\text{非均匀}}$ 是前面说的磁场局部非均匀引起的. $T_{2\text{均匀}}$是由晶格振动引起的，产生不可逆线宽. 总之，T_2是量度诸如自旋进动在运动中相位异化的快慢. 因为T_2 表征环境对自旋的横向 (即垂直于磁场方向z)作用，所以称为横向弛豫时间.

自旋在 z 方向的分量是由静磁场建立的. 环境对它们的影响与它们沿 z 方向取向的正负有关. 如果环境是 0K，则 与 环境的相互作用使自旋向基态跃迁. 若$T \neq 0$K，则环境的作用使自旋系统和环境达到热平衡，这时一部分自旋处于激发态，一部分处于基态. 因此 z 方向的弛豫与激发态的寿命有关，为了描写这个过程引人纵向弛豫时间T_1:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle s_z\rangle_{\text{不相干}} = \frac{s_0 - \langle s_z\rangle}{T_{1\text{均匀}}} \tag{5.61}$$

其中 s_0 是热平衡值.

最后得到 Bloch 方程:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \mathbf{s}\rangle = \boldsymbol{\mu}\times\boldsymbol{B} + \begin{pmatrix} -\frac{1}{T_2}\langle s_x\rangle \\ -\frac{1}{T_2}\langle s_y\rangle \\ \frac{s_0 - \langle s_z\rangle}{T_1} \end{pmatrix}. \tag{5.62}$$

式(5.62)右端第二项与力学中的摩擦项相当.

自旋系统是严格的二能级系统. 在外交变磁场作用下, 可以使其激发或退激发, 即磁共振吸收或发射, 并且是相干的. 与环境的相互作用引进非相干项. 可以证明, 二能级原子同共振相干光场的相互作用将表现完全类似的性质. 在 Bloch 方程(5.62)中的磁矩 $\boldsymbol{\mu}$ 换成电偶极子 $\boldsymbol{P}$, 磁场 $\boldsymbol{B}$ 换成光场 $\hat{\boldsymbol{\mathscr{E}}}$.

二能级系统中的发射与吸收可以分为相干的和非相干的.

对于 N 个相干发射体具有如下的特征: a) 有特别高的发射强度, 即超辐射. 相干辐射强度是非相干辐射强度的 N 倍 $I_{\text{相干}} = NI_{\text{非相干}}$; b) 相干发射有相应于干涉条件的完全确定的空间方向; c) 单个辐射体的发射以它们振荡的原子或分子偶极矩 p_{12} 或 μ_{12} 为基础. 因为所有辐射体的发射是同相位的, 所以可把它们当作单独一个大的振荡电偶极或磁偶极 $\boldsymbol{P} = N\boldsymbol{p}_{12}$ 或 $\boldsymbol{M} = N\boldsymbol{\mu}_{12}$ 来处理.

因为原子和分子辐射体都具有固定相位关系, 因此宏观跃迁偶极矩是微观系统的直接图像. 通过这种方式, 微观的量子行为, 即跃迁的动力学, 在我们的宏观世界中得以直接观察.

上文中 T_1 和 T_2 是描述这种相干性的破坏过程. 为了加深理解, 我们以图5.15来说明 T_1 和 T_2 的意义.

图的左方是弛豫的物理根源, 右方是相当比喻. 左上 T_1 是由

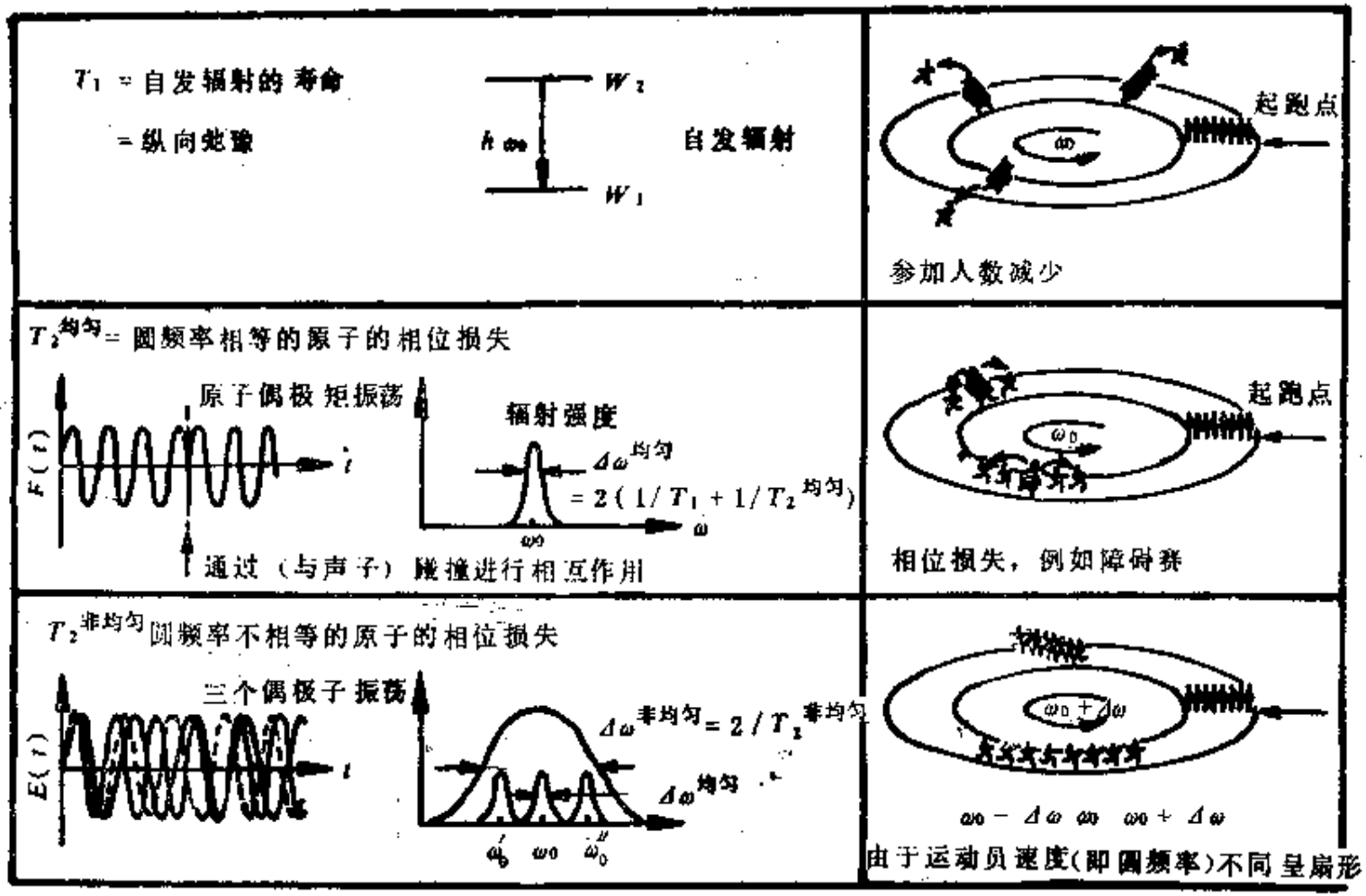

T_1 = 自发辐射的寿命
= 纵向弛豫
W_2
$h\omega_0$
W_1
自发辐射
起跑点
参加人数减少
$T_2^{均匀}$ = 圆频率相等的原子的相位损失
原子偶极矩振荡
$F(t)$
t
辐射强度
$\Delta\omega^{均匀}$
$= 2(1/T_1 + 1/T_2^{均匀})$
ω_0
ω
通过（与声子）碰撞进行相互作用
起跑点
相位损失，例如障碍赛
$T_2^{非均匀}$ 圆频率不相等的原子的相位损失
三个偶极子振荡
$E(t)$
t
$\Delta\omega^{非均匀} = 2/T_2^{非均匀}$
$\Delta\omega^{均匀}$
ω_0' ω_0 ω_0''
$\omega_0 + \Delta\omega$
$\omega_0 - \Delta\omega$ ω_0 $\omega_0 + \Delta\omega$
由于运动员速度(即圆频率)不同呈扇形展开

图 5.15

自发辐射决定的，相当于右上运动员的中途减员．左中是原来具有相同圆频率的原子因晶格振动（声子）等引起相位损失，从而产生均匀线宽，相当于右中障碍引起的相位损失．左下表示由于环境的不均匀引起自旋进动频率的弥散，引起非均匀线宽，相当于右下参赛者的速度本来就不同．

5.8 电场中的原子：Stark效应

1913年 Stark 发现氢原子的 Balmer 系在电场中发生劈裂．从那时以来一般将光谱受电场的影响而产生的变化称为 Stark 效应．这个效应观测起来没有 Zeeman 效应那么容易，它需要一个高而又不引起电离的电场．因此，直到不久以前它在原子物理学中的意义远不及 Zeeman 效应那样明显．但自从人们开始积极研究高激发态 Rydberg 原子以来，Stark 效应取得了对它应有的兴趣．这是因为电场对Rydberg 原子能产生显著的效应．根据效应的大小对电场强度的依赖关系，Stark效应分为线性和二次Stark效应．

线性 Stark 效应产生于氢和类氢原子的情形．这些原子在电场中$l\neq0$的谱项及其相应的跃迁谱线的劈裂正比于电场强度．因此称为线性 Stark效应．它使 l 简并的谱项简并消除．l 没有简并的谱项没有线性 Stark 效应．

二次 Stark 效应产生于类氢原子以外的一切原子．谱项的移动和劈裂正比于电场的二次方，因此称为二次 Stark 效应．

1) 氢或类氢原子激发态的线性 Stark 效应

基态氢或类氢原子只有唯一的 S 态，不存在关于 l 的简并．因此线性 Stark 效应为零．

考虑外电场 $\mathscr{E}$ 沿正 Z 方向，因此微扰项 H' 可写作，

$$H' = eZ\mathscr{E} \tag{5.63}$$

这是一个关于 Z 的奇函数．但 S 态波函数是偶函数，于是矩阵元涉及的被积函数之积为奇函数．对整个空间积分之后便得到零，

也就是一级微扰为零.

而 $n=2$ 的氢原子激发态有线性 Stark 效应. $2p$ 态中的ψ_{210}态和 $2s$ 态 ψ_{200} 的宇称相反，二者之积必定是奇函数，再乘以式(5.6)形式的微扰H'以后就是偶函数了. 同时这两个波函数的m_l相等，即为零. 由此构成的微扰矩阵元不为零. 该矩阵元的具体计算如下所示，

$$\begin{vmatrix} -E_1 & \langle 0,0|H'|1,0\rangle & 0 & 0 \\ \langle 1,0|H'|0,0\rangle & -E_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_1 \end{vmatrix} = 0 \qquad (5.64)$$

由此解得，

$$\begin{aligned} & 3e\mathscr{E}a_0 && \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200}-\psi_{210})=\psi_1 \\ E_1=&-3e\mathscr{E}a_0 && \Psi=\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200}+\psi_{210})=\psi_2 \qquad (5.65) \\ & 0 && \text{相应于}\psi_{21-1}\text{和}\psi_{211}\text{的} \\ & 0 && \text{任意线性组合} \end{aligned}$$

这相当于氢原子有一个永久电偶极矩$(-ea_0)$，在电场$\mathscr{E}$中有三个不同取向，对应三个能量.

在强度为 10^7V/m 的电场中，能量移动达12cm^{-1}左右. 比氢原子 $n=2$ 的能级的精细结构劈裂 0.35cm^{-1} 大得多. 这说明，中等强度的电场就能满足产生线性 Stark 效应的条件. 一般说来，只要精细构劈裂或 Lamb 移动引起的劈裂远小于 Stark 移动时，都会出现线性 Stark 效应. 图 5.16表示了氢原子 $n=3$ 和2诸能级为 Stark 劈裂以及这些能级间的容许跃迁. 其中考虑到了下面的选择定则：

$$\Delta m=0,\pm 1. \qquad (5.66)$$

另一方面，当存在外场时，l 已不是好量子数，因此关于 l 的选择定则应有所修改. 已知 $2s$ 态和 $2p_0$ 态（这里0表示 $m_l=0$）之间关于电偶极的矩阵元不为零，因此这两个态彼此混合. 于是

外电场能诱发 2s 态至 1s 态的辐射跃迁，使 2s态原来的寿命1/7秒大大缩短．这称为 2s 的“淬灭”．

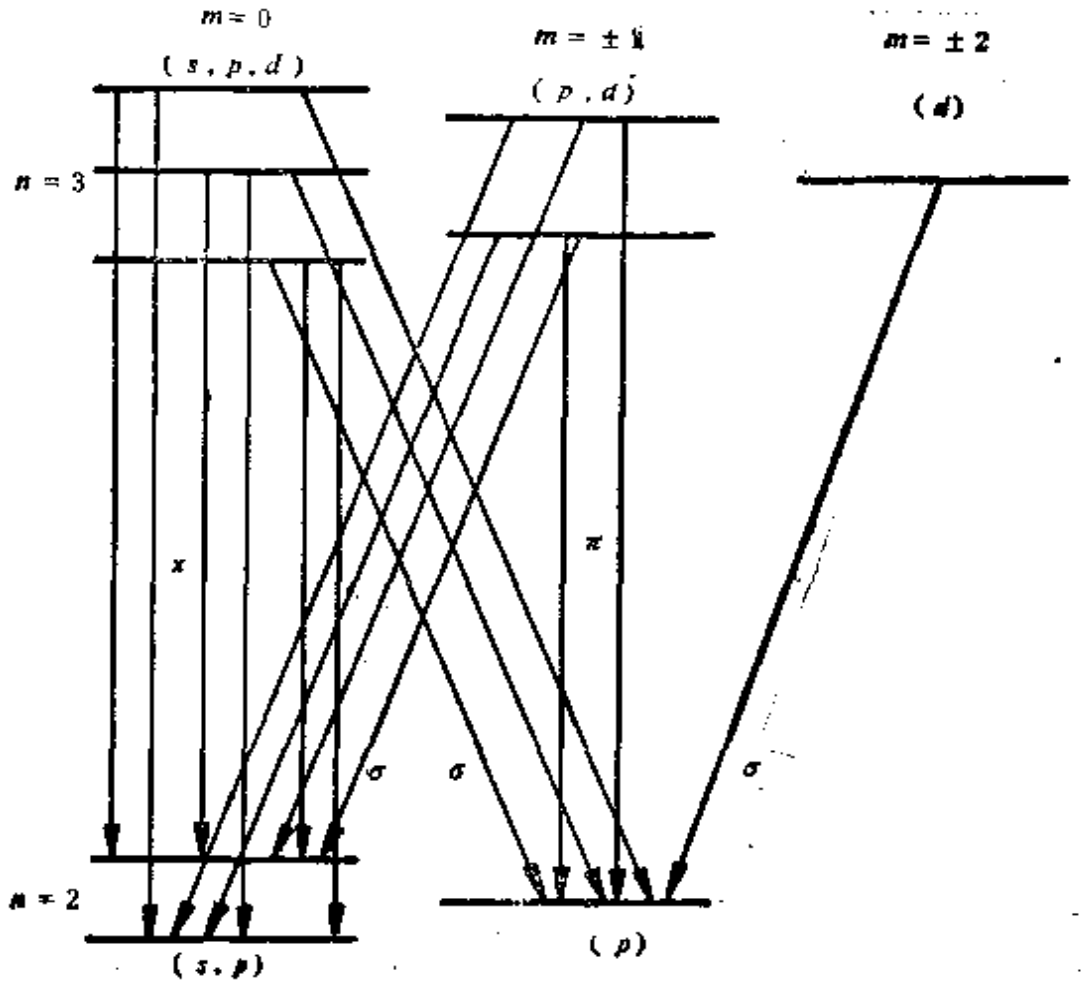


图 5.16

假定在 z 方向加一强电场，并认为原子在$t=0$时处于$2s(200)$态．当 $t>0$，波函数是 2s 和 $2p_0$ 态的叠加，且随时间改变，

$$\psi(r,\ t)=c_1\psi_1(r)\,e^{(-i/\hbar)(E_n=_1+\Delta E)t}+c_2\psi_2(r)\,e^{(-i/\hbar)(E_n=_1-\Delta E)t} \tag{5.67}$$

并且有，

$$\psi(r,\ t=0)=\psi_{200}(r)\,. \tag{5.68}$$

最后得到，

$$\psi(r,\ t)=\frac{1}{\sqrt{2}}\psi_1(r)\,e^{-(i/\hbar)(E_n=_1+\Delta E)t}+\frac{1}{\sqrt{2}}\psi_2(r)\,e^{-(i/\hbar)(E_n=_1-\Delta E)t}$$

$$= \left[\psi_{200}(r)\cos\left(\frac{\Delta E}{\hbar}t\right) + i\psi_{210}(r)\sin\left(\frac{\Delta E}{\hbar}t\right)\right] e^{-(i/\hbar)E_n t} \tag{5.69}$$

于是原子在 $2s$ 和 $2p_0(210)$ 两个态之间振荡，振荡周期为 T，

$$T = \frac{\pi\hbar}{\Delta E}. \tag{5.70}$$

$\Delta E = 3ea_0\mathscr{E}$. 当场强 $\mathscr{E} = 10^7\,\mathrm{V/m}$ 时，$T = 1.3\times10^{-12}\mathrm{s}^{-1}$，比零场时 $2p$—$1s$ 的寿命 $\tau \approx 1.6\times10^{-9}$ 秒短得多. 在整个衰变时间内，两个态的平均布居是相等的. 因此，在有外场时，$2s$—$1s$ 和 $2p$—$1s$ 的辐射跃迁几率是相等的：$1/2\tau$.

2) 二次 Stark 效应

二次 Stark 效应可以定性地理解为：外电场 $\mathscr{E}$ 在原子内感应出一个电偶极矩 $\boldsymbol{p} = \alpha\mathscr{E}$，$\alpha$ 是原子的极化率. α 当然与所有的量子数有关并且对每个电子组态都是不同的. 这个诱导电偶极矩在电场中的取向能为，

$$V = \frac{1}{2}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{E} = \frac{1}{2}\alpha E^2. \tag{5.71}$$

另外在计算中还发现这能量移动正比于 M_J^2. 因此原子在电场中只能部分消除简并. 而 $|M_J|$ 相等的能级仍然是简并的. 在强电场中，若 J 是整数，将有 $J+1$ 个分立能级，若 J 是半整数，则分裂为 $J+\frac{1}{2}$ 个能级.

图5.17是 Na-D 线的二次 Stark 效应. 的确，$|M_J|$ 相等的能级仍然是简并的. 这是有对称性作为其基础的：电子的逆时针和顺时针轨道运动并不影响电偶极矩的取向.

5.9 在外场中的Rydber g原子

外场对 Rydberg 原子的影响要比对低激发态原子的影响大得多. 尤其是 Rydberg 原子的 Stark 效应，只需比较低的电场就能得到显著的效果.

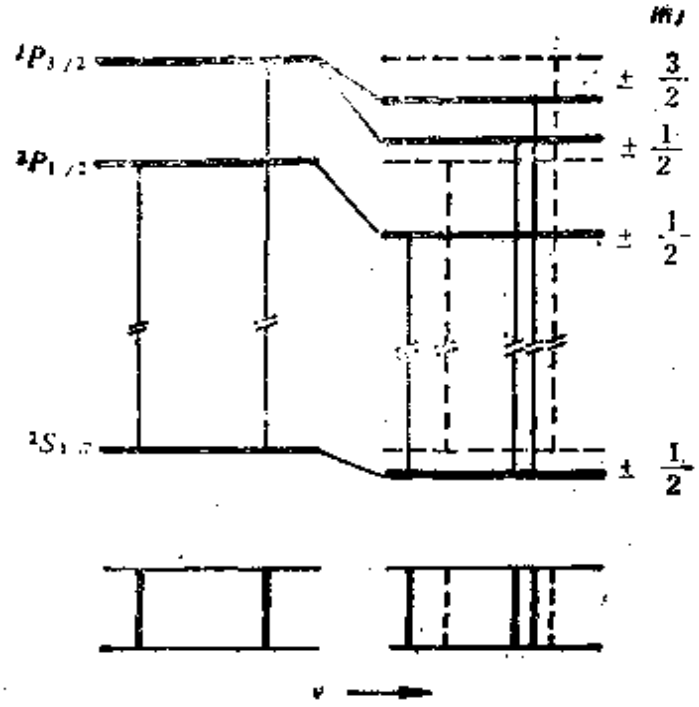


图 5.17

1) Rydberg 原子的 Stark 效应

和氢原子一样，其它原子的 Rydberg态在电场中都有显著的线性 Stark 效应. 这是由于在 Rydberg 态中原子的能级间距很小，相对于外场引起的移动甚至可以看成高度简并的，另一方面，原子的尺寸很大，原子实的影响减小到很低的程度. 碱金属的 Rydberg 原子，例如锂原子具有类似于氢的 Stark 效应. 对于高角动量的轨道尤其如此，因为这些轨道离原子实较远，更接近氢原子的相应轨道.

在第 3 章内已经表明，线性 Stark 效应在抛物座标中，以原子单位表示时，能级移动为，

$$E_1 = \frac{3}{2}\mathscr{E}n(n_1 - n_2)\ \text{a.u.} \tag{5.72}$$

分裂能级的两个端值分别相应于 $n_1 = n-1$，$n_2 = 0$ 和 $n_1 = 0$，$n_2 = n-1$. 可见由 Stark 效应引起的能级总劈裂宽度近似正比于 n^2. 因此对于 Rydberg 原子，为了观察到显著的Stark 效应，比对基

n = 15
电场（V/cm）
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
4500
5000
5500
6000
440
450
460
470
480
490
500
510
520
530
540

图 5.18

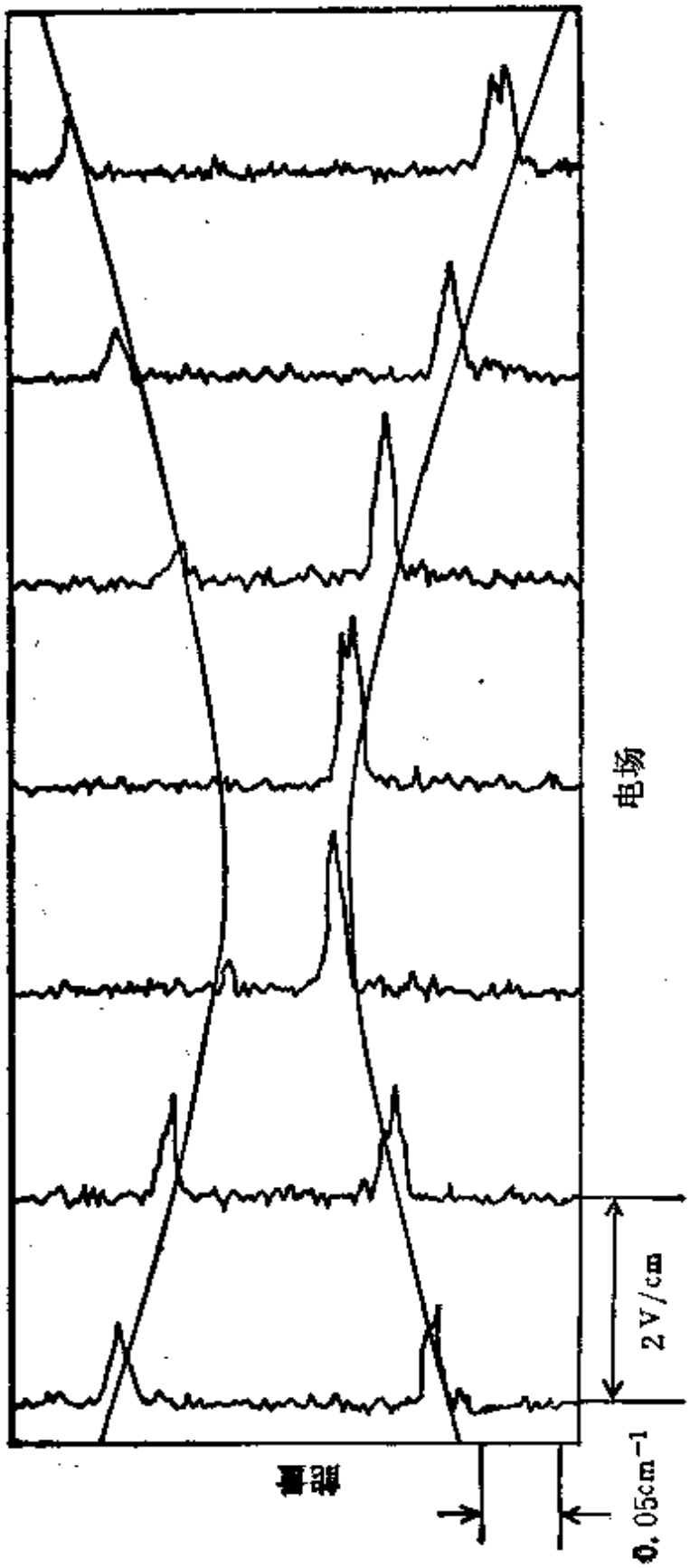


图 5.19

态原子所需的电场要小得多．例如，Na-D线的Stark效应是在外加电场高达10^7 V/m的条件下观察的．而当$n=15$，16时，只需低得多的电场，便能看到明显的Stark效应(例如$n=15$时，端值之间的距离为$2.6\times10^{-3}\mathscr{E}\mathrm{cm}^{-1}$，其中$\mathscr{E}$以V/cm代入)．对于Li，300V/cm的电场就使$n=15$的Stark效应成为线性．

图5.18是氢的Rydberg原子在电场中简并能级发生Stark劈裂时构成的扇形图．图中表示了氢的一系列具有$n=15$，$m=1$和混合l值的能级．此外还有$n=14$，$m=1$和$n=16$，$m=1$的能级分别从下方和上方进入图中．

锂的可比较状态的Stark效应完全类似于此．不过有两个差别．锂的$n=15$，$l=1$状态和$n=15$，$l\neq1$的状态在零场下是非简并的．因此当场强不够高时，只有小的二次Stark效应，图5.18中已以粗线表示出．但当场强$\mathscr{E}$超过300V/cm后，就变成线性的了．另一个差别是细微而重要的．对于氢，Stark分量可以自由交叉，而锂不允许这样的交叉．图5.19显示在高分辨观测中发现的锂原子$n=18$和$n=19$的两个能级在Stark效应中规避交叉现象．图中的粗线是理论计算结果．规避交叉的根源在于锂原子的价电子所受的力偏离了$\propto\frac{1}{r^2}$的形式，失去了相应的对称性．因此能级的交叉与否（即有无动力学简并）是以有无某种对称性为基础的．

图5.20是锂的Stark效应图．它是通过电场强度逐渐增强而记录场电离信号来绘制的．水平峰标示最后一个激光器的缓慢变化的脉冲频率正好与一个能级匹配而产生的离子信号．这些能级与图5.18中的能级相同．读者可以将图稍加转动，平视可见扇形展开．

2) 磁场中的Rydberg原子

关于原子在强磁场中的行为，至今认为还不够了解．值得惊奇的是，原子物理学中这样一个基本问题竟然没有得到解决．对于氢原子，物理系统（即电子＋质子＋磁场）并不复杂，描写该

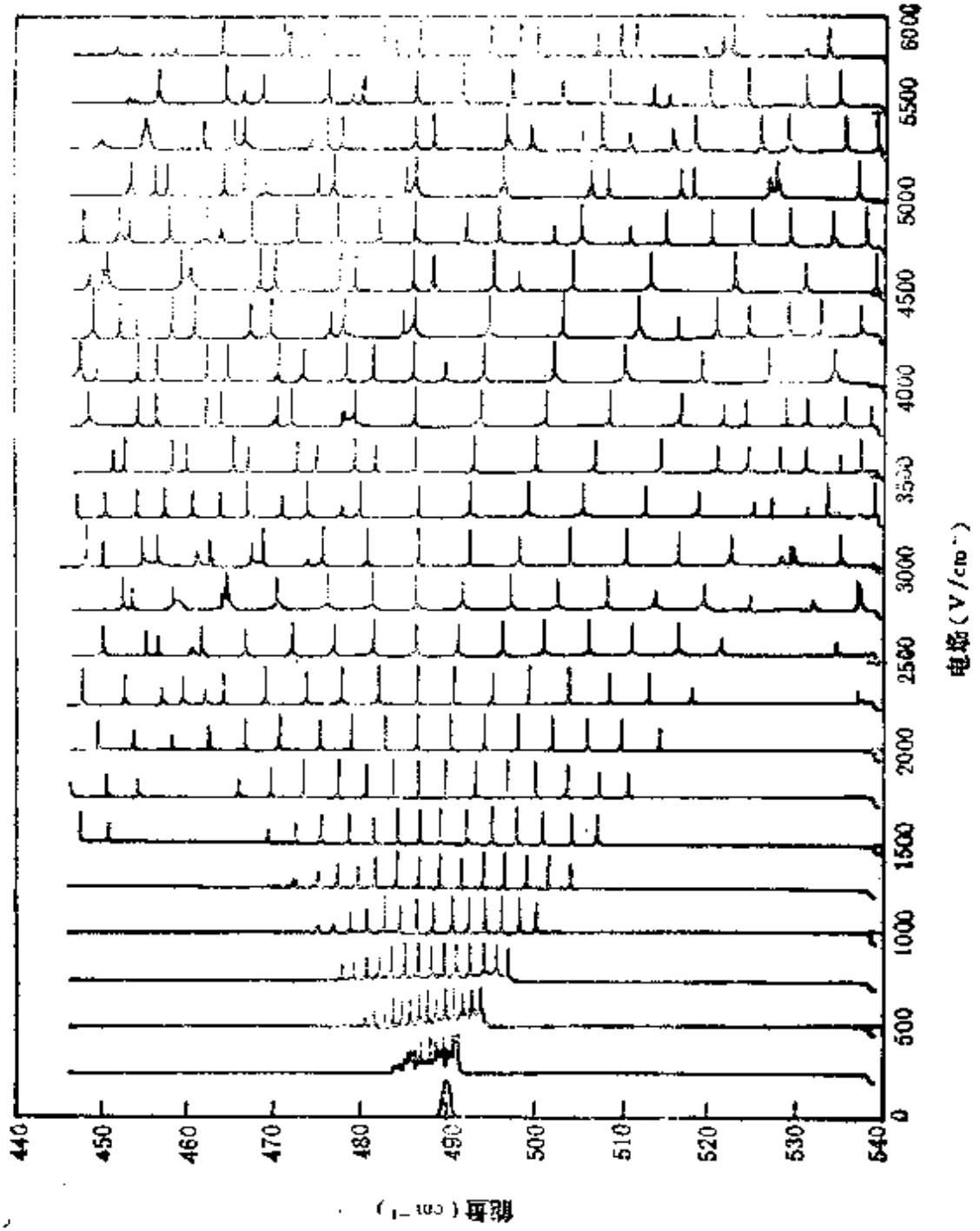

电场(V/cm⁻¹)
6000
5500
5000
4500
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
440
450
460
470
480
490
500
510
520
530
540

图 5.20

系统的方程也是简单的．但是至今没有发展出计算这个方程的普遍方法，很多问题朴朔迷离．这是值得花费力气去解决的谜，因为几乎可以肯定这将导致发现有意思的新现象．

电场的作用倾向于拆开原子．当场强超过临界值，原子干脆被电离了．与此相反，磁场却挤压原子，即使在极强的磁场内原子仍然是稳定的．最后磁力超过库伦力，电子云采取新的形式．原子在这些条件下有时被称为磁原子．

磁原子是一个吸引人的研究课题，因为它们的结构和普通原子的结构大相径庭．它们还没有被仔细研究过，其主要原因是需要4倍于实验室内能取得的磁场强度才能使基态原子转变为磁原子．

数年前发现固体中的激子在磁场中表现出磁原子的性质．激子由电子和空穴（带正电的电子空态）组成，呈中性，半径可达几十个原子间距（例如在锗中），与氢原子相仿，但存在于半导体中．另外，天体物理中发现的中子星的磁场是人工获得的磁场的一千万倍，原子中的电子被挤压到质子上，使电荷中和，这些发现都刺激了对磁原子结构的理论研究．但是，由激子或强磁场星际物体得到的光谱信息很少．

在以往几年中将Rydberg原子置于中等磁场中以形成磁原子．电子围绕核的运动仿佛一个电流回路，当磁场穿过该回路时，将产生抗磁电流．后者正比于激发电子轨道所包围的面积，即正比于n^4．而电子的静电束缚能正比于n^{-2}．于是磁能与静电束缚能之比正比于n^6．当$n=30$时，这个比值是$n=1$时的10亿倍．这时的磁力，与核的静电力相比，已不是微扰．相反，静电力变成了微扰．

图5.21是Rydberg原子在磁场中的能级图．数据的取得方法与施加电场的情况相仿．能级图看来使人眼花缭乱．但实际是很有规律的．当磁场增加时，每个能级发生移动，而这些移动了的能级序列排成由左下方开始的对角线，并且由图5.21可见，这些能级发生自由交叉．这是一件令人惊讶的事实．如上所述，能

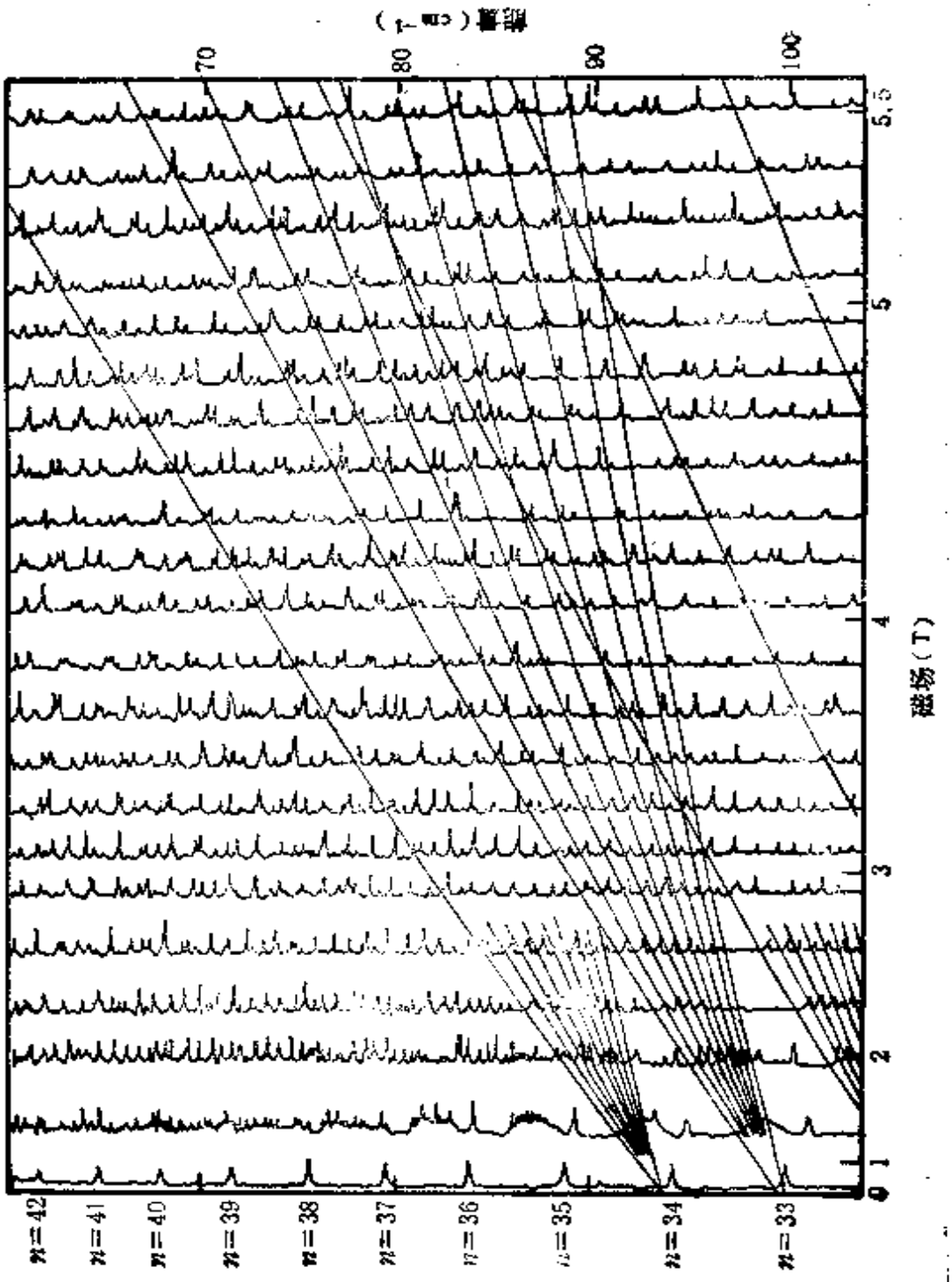

能量 (cm⁻¹)
70
80
90
100
5.5
5
4
3
2
1
0
磁场 (T)
n=42
n=41
n=40
n=39
n=38
n=37
n=36
n=35
n=34
n=33

图 5.21

级的交叉必定有某种特殊的对称性作为基础，但是，直到现在为止还没有人能从磁场问题中鉴别出这种对称性．因此普遍认为根本不存在这种对称性．事实上，这个发现和方才的论述并没有矛盾，因为认识到这种对称性是不精确的．如果不是用Rydberg原子而是用低能态的原子来进行实验，这种对称性明显地不存在：能级混乱并且看起来是望而生畏地复杂，可见这种对称性绝非精确．但是当 n 增加时，近似越来越好，就图5.21中的 n 来说，这种对称性对任何实际目的都是精确的．这里所说的发现或许有助于完全解决原子在强磁场中的问题．

图5.21中的水平轴与磁场强度的平方成正比．

5.10 Landé g因子的测量

电子 g 因子是原子物理学中的又一基本常数．在前面的论述中，采用 Dirac 理论中的值 $g=2$．实际上，g的值偏离此值大约0.2%，这是 Dirac 理论所不能解释的．因此，人们将电子自旋磁矩偏离 Bohr 磁子 μ_B 的部分称为反常磁矩．g 因子的精确值只能在量子电动力学中得到．在那里，g 因子表现为一个级数，其数值可以拓展到小数点之后任意一位．实验中取得的值可以和计算值逐位比较，以检验量子电动力学的正确性．因此电子 g 因子的测量对物理基本理论有重大意义．为此，有的物理学家几乎以其毕生精力贡献给 g 因子的测量．例如美国的 H.R.Crane 就是在测量 g 因子的方法及其改进上有重大贡献的一位．他与他的数代博士研究生从1950年开始一直为改进 g 因子的测量孜孜不倦，耗资达百万美元．

1) Crane 的 g 因子测量

一个最直觉的想法可能是直接测量自由电子的磁矩．但是可以证明，这样的测量是违背 Heisenberg 测不准原理的，绝对不能实现．例如，我们试图测量自由电子的磁场．如果磁场探测装置距离电子 r，那末将感受到如下量级的磁场：

$$\frac{|\mu_s|}{r^3}\times\text{角度的函数}.$$

假定电子的位置的测不准量是 Δx，则须在 Δx 以远进行场的测量，否则连磁场的符号都不能确定．因此在实验中必须有 $r\gg\Delta x$．又假定电子的速度的测不准量是 Δv，由此产生的磁场测不准量为 $e\Delta v/r^2$．于是要求，

$$\frac{|\mu_s|}{r^3}\gg\frac{e\Delta v}{r^2}$$

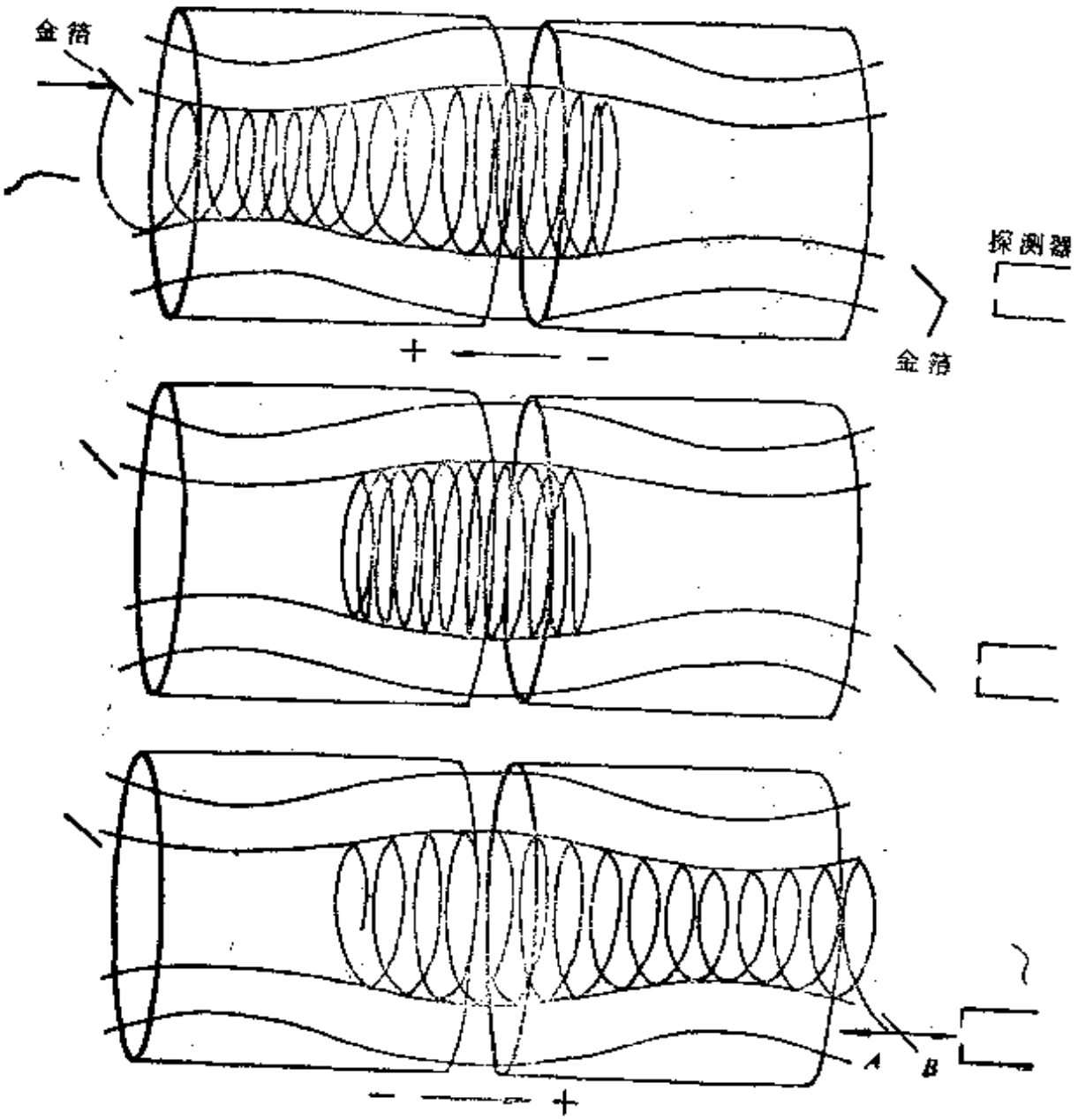


图 5.22

最后得到，

$$|\mu_e| \gg er\Delta v \gg e\Delta x\Delta v = e\Delta x\frac{\Delta p}{m} \gtrsim \frac{e\hbar}{2m}$$

可是，$e\hbar/2m = |\mu_e|\ (=\mu_B)$，因此无法满足这个条件.

在 Crane 的实验中测量的是自旋在磁场中的进动和轨道频率之差，即一般所说的 $g-2$ 测量. 从而避免了上述困难. 图5.22是 Crane 的实验装置的示意图. 装置中利用线圈在一柱体内形成一个磁瓶. 如图中的磁力线所示，离圆柱体两端不远处的磁场分别略高于两端和中央的磁场，形成瓶颈，以便将越过该区进入磁瓶的电子约束在瓶内. 在圆筒的两端各置一块金箔，左端的第一块金箔作为起偏器，来自电子枪的电子经其散射后，使具有正确指向开始螺旋行程的电子进入磁瓶. 右端的第二块金箔作为检偏分析器，将具有规定偏振方向的电子散射到检测装置中.

在 Crane的实验中入射到起偏器的电子有10亿个，其中只有10万个以 90° 的散射角进入螺旋轨道. 因为越过瓶颈进入磁瓶的电子具有足够的能量再次越过瓶颈逸出瓶外，因此在中央加一阻滞电压，使电子得以束缚在瓶中，阻滞电压在电子返回时撤除，以免电子重新获得能量. 这样使得瓶内的电子在两个瓶颈之间往复运动(电子陷在该系统内 100 微秒行程达 6 哩). 在达到我们选定的约束时间后，施加一加速电场，使电子越过右端瓶颈投射到检偏器上，并使具有规定偏振方向的电子散射到检测器内，这样的电子仅仅是投射到检偏器上的总电子数的十万分之一. 在上述的情况下每个循环只有一个或平均不到一个. 但是，在一秒钟内将重复1000次. 因此每秒计数为数百次的量级.

电子在磁瓶内经历两种运动，一个是围绕磁瓶轴线的轨道运动，圆频率 $\omega_c = B_e/m$. 另一个是自旋轴的进动. 圆频率 $\omega_a = \omega_c(1+a)$. 如果 $g=2$，那末这两个运动的角频率相等，即 $a=0$. 如果 g 大于 2，我们可以测量两者之差，并称之为 $g-2$ 测量. 下面所说的正是这种测量.

电子经由起偏器进入磁瓶，在螺旋轨道运动开始时电子自旋

方向由轨道和磁瓶的公共轴放射开去(图 5.23(a)). 因为轨道频率和自旋进动频率十分相近，因此在最初的轨道运动中，自旋指向好象印在轮子上的箭头跟随轮子转动. 但是在转动数百次以后，自旋轴的转动明显超过轨道转动，并且偏离了径向(图5.23(b) (c) (d)). 自旋指向不断超前，到1000余周以后，总的超前量等于轨道运动一周，这时自旋方向恢复到开始运动时的方向(图5.23(e). 显然，如果电子在大约1000，2000，或3000圈后离开磁瓶，将得到和运动开始时一样的自旋取向. 如果在将近 500，1500，2500 圈后离开磁瓶，则得到和运动开始时相反的自旋取向.

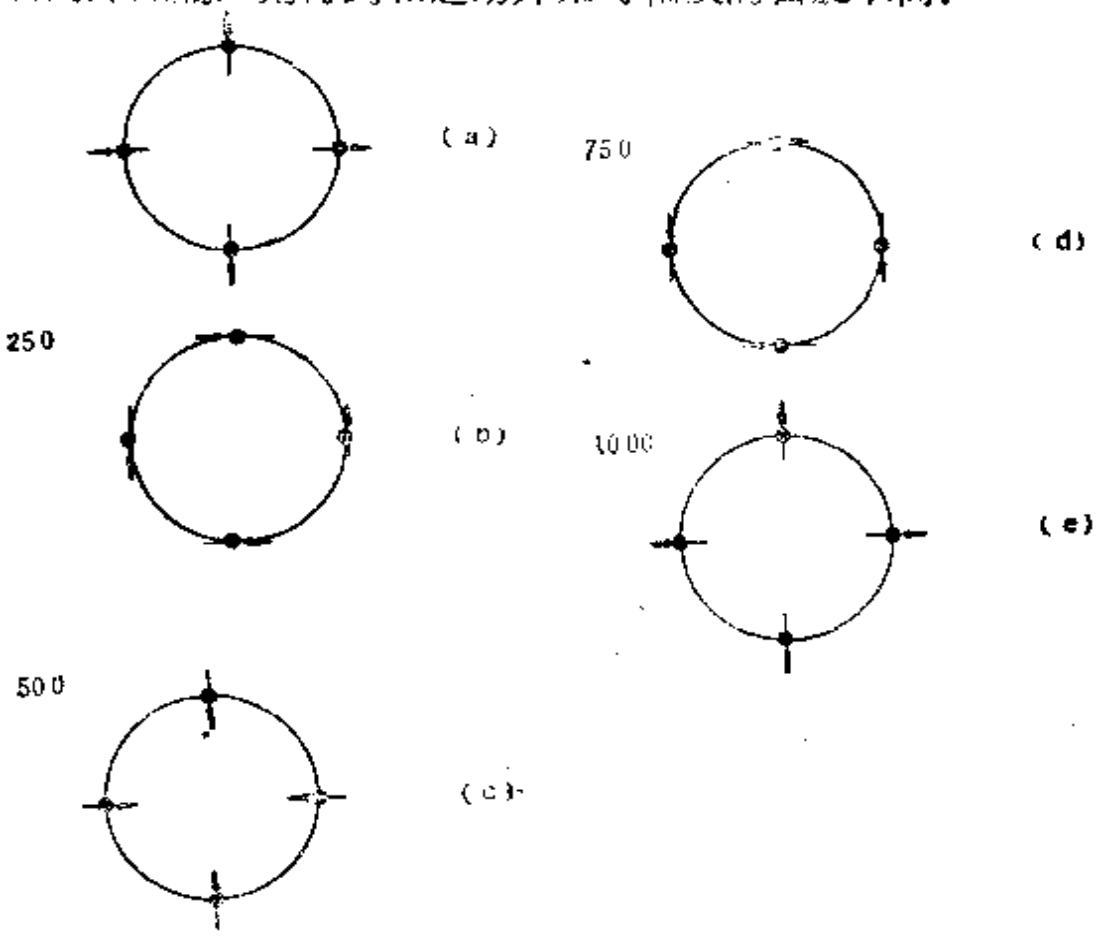


图 5.23

电子飞出磁瓶后撞击第二块金箔，偏转方向后沿指定路径运动的电子的几率与自旋的方向有关. 当运动圈数经历 0，500，1000，1500，…*等值时，计数将交替出现极大和极小. 对于不

* 这里的数字是近似的，精确值不是500和100的整数倍.

同的约束时间可以重复多次，例如在 1 秒钟内重复1000次，做10分钟，并记录下总的计数.从一个极大到下一个极大,约束时间增加2.6微秒,相当于电子的螺旋运动增加了1000圈(参见图5.24).为了取得精确的值，将取包括几百个峰的时间区域进行平均，从而得到自旋进动超过迴旋运动一圈迴旋运动经历的圈数，由此便得到$g-2$，即反常磁矩. 根据1968年的报导，Crane 等人得到的 g 因子为 $g=2.002319244\pm0.000000054$，和理论值非常一致.

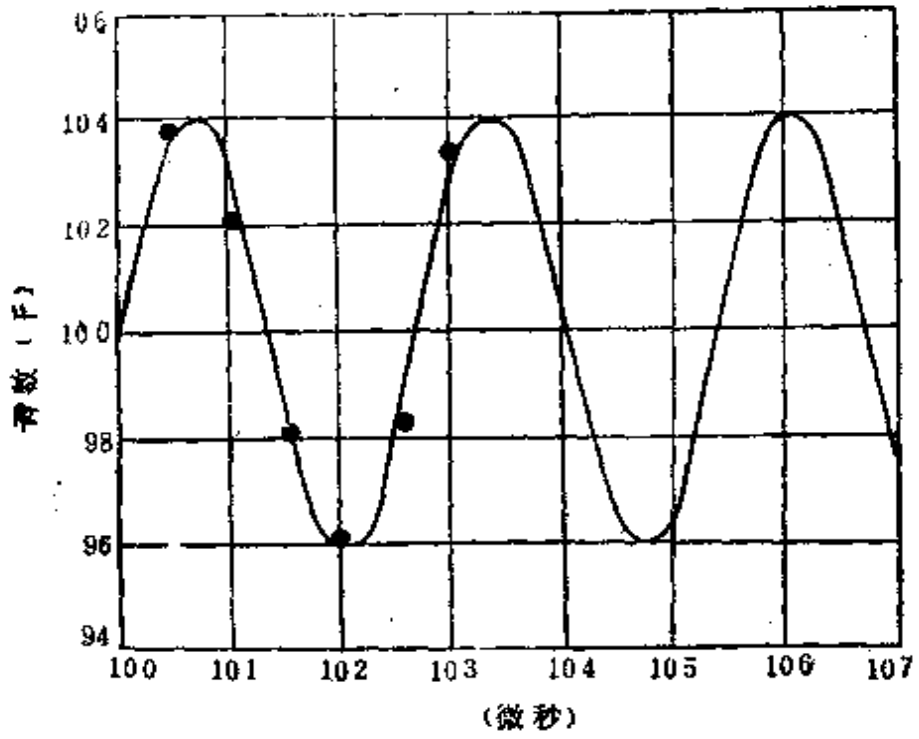


图 5.24

2) 地球素和 g 因子的测量

在 Crane等人的实验中是让一束电子通过磁瓶，测定电子螺旋轨道频率和自旋进动频率之差，即 $g-2$ 实验.

这种方法的准确度主要受两个因素的限制：a)因为有许多电子参予实验,彼此间的相互作用使结果具有统计性质;b)实验者对测量中的个别电子缺乏认识. 每个电子以很高的速度穿过实验装置,它们在磁场中花的时间不过微秒的量级.在这段时间里由于磁场的不均匀以及电子束中电子间相遇等因素，其轨道可能改变.

因此，为了改进 g 因子的测量，设想将运动缓慢的单个电子约束在一个足以进行精确分析的环境中持续一段长久的时间.

华盛顿大学的地球素实验就是这样的方案. 地球素是指单个电子被长期约束在如图5.25所示的彭宁陷阱中，电子在陷阱中取分立的能级，也可以使其激发到不同的能级. 因此这样的系统酷似一个原子. 陷阱是固定在地球上的，最终将地球看成一个原子核，电子绕这个大的核运动，形成一个个分立能级. 这就是地球素一词的来源.

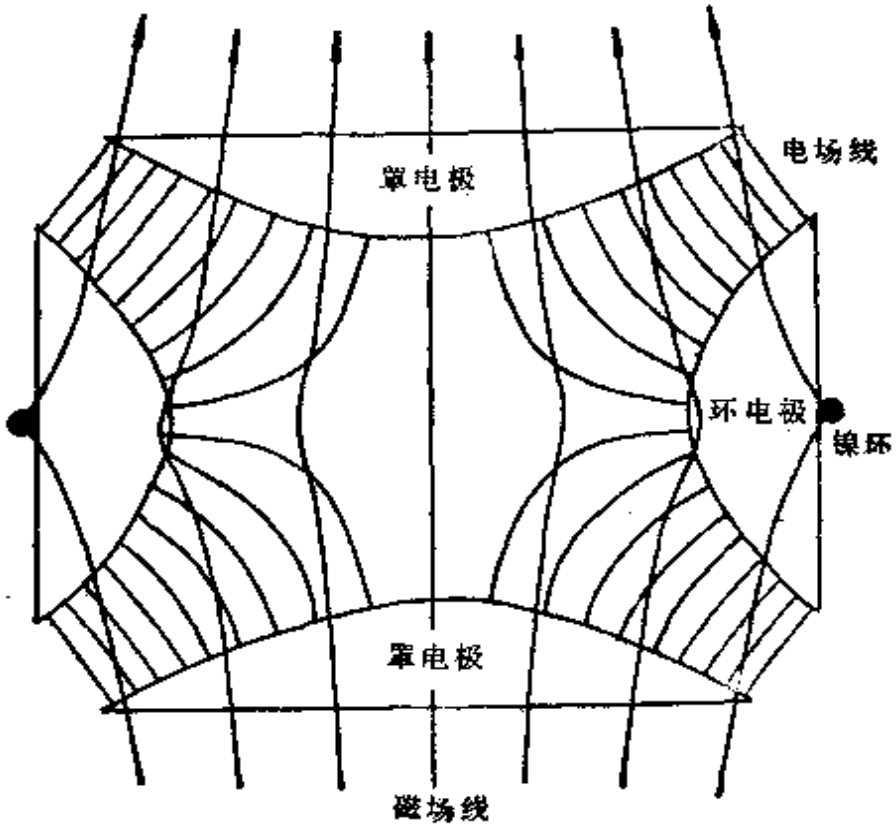


图 5.25

如图5.25所示，施加到各个电极上的电压所形成的电场叠加在磁瓶上. 电子在陷阱中经历三种运动. 其一是轴向振荡. 向罩电极运动的电子受电场垂直分力的作用向中央平面（垂直于轴线）运动并越过平面，这时相反方向的这种力又使其返回，因此电子在两个罩电极之间平行于轴线上下振荡. 其二，迴旋加速器运动，即电子围绕磁力线所作的圆运动；其三，电场力和磁场力结

合起来迫使电子所作的圆运动，即磁控管运动．磁瓶的瓶颈是增加一个附加的恢复力，这个力的大小取决于螺旋轨道的大小和自旋取向．因此回旋加速器轨道和自旋取向的变化会引起轴向振荡频率的漂移．回旋加速器轨道是量子化的，自旋能级也是量子化的，因此可以通过监测轴向振荡来测定轨道跃迁频率和自旋反向跃迁频率．

测量的原理是很直观的．轨道运动引起的分立能级的间隔为 $2\mu_B B$，自旋能级的间隔为 $g\mu_B B$．但是电子在运动中总是有一定的自旋取向，因此可以将轨道运动分为两类：一类是运动时自旋向上，另一类是运动时自旋向下．二者的能级间隔都是 $2\mu_B B$．但是自旋向上的能级相对于自旋向下的能级整体地向上移动 $g\mu_B B$，如图 5.26 所示，利用外场激发时可有三种方式的跃迁．a) 由自旋向下最低能级 ($n_\downarrow = 0$) 至自旋向上最低能级 ($n_\uparrow = 0$) (图 5.26(a))，这时跃迁频率为 $h\nu = g\mu_B B$．b) 由 $n_\downarrow = 0$ 至 $n_\uparrow = 1$ 跃迁频率有 $h\nu = 2\mu_B B$．c) $n_\downarrow = 1 - n_\uparrow = 0$，频率为 $h\nu = (g-2)\mu_B B$．显然，如果利用a)，c)两种跃迁可以得到 $(g-2)\mu_B B/2\mu_B B = (g-2)/2$．然后再乘以 2 和加 2，便得到 g 因子的值．在实验中只需采用统一的标准频率和相同的磁场，μ_B 和 B 被自然消去．

在测量中，以一仿真电路来代替陷阱，如图5.27所示．陷阱空着时（中），三个电极以小电容耦合．当电子进入陷阱后，相当于两个罩电极之间串进了一个大电容和电感（右）．加在顶电极上的信号驱动电子轴向振荡．该振荡在底部电极感生出相同频率的电流，送到信号探测器．

在典型的工作条件下，代表电子的等效电路中的电感约10000亨利，在一般高频电路里不会有这样大的电感．这反映被俘获的电子的惯性很小．对于输送射频信号的功率有严格的限制．如果电子振荡的振幅过大，电子将撞击在电极上而损失掉．

图5.28显示俘获了电子的明显结果．陷阱抽空后，送入由热灯丝产生的电子．在陷阱顶部加一射频电压，并将其幅度调至最大容许值附近．然后监测到达底部电极的信号．几分钟后，发现

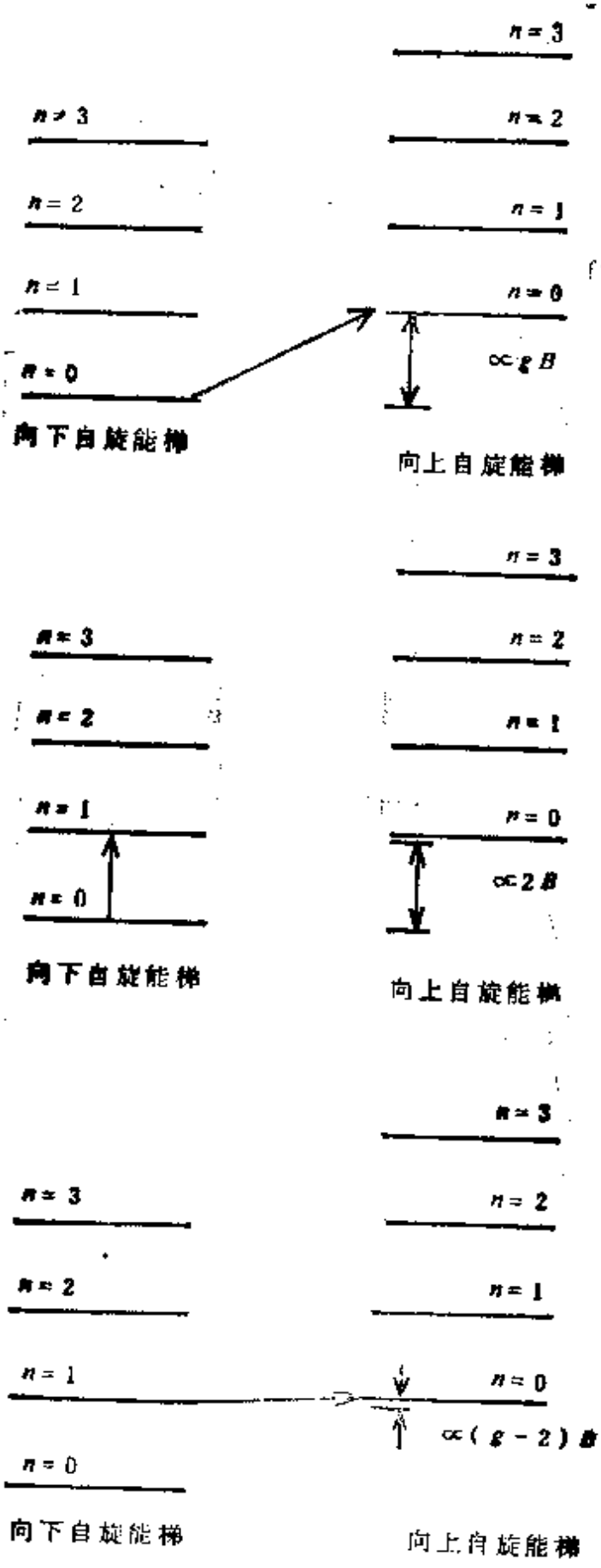

n = 3
n = 2
n = 1
n = 0
向下自旋能梯
向上自旋能梯
n = 3
n = 2
n = 1
n = 0
∝ g B
向下自旋能梯
向上自旋能梯
n = 3
n = 2
n = 1
n = 0
∝ 2 B
向下自旋能梯
向上自旋能梯
n = 3
n = 2
n = 1
n = 0
∝ (g − 2) B
向下自旋能梯
向上自旋能梯

图 5.26

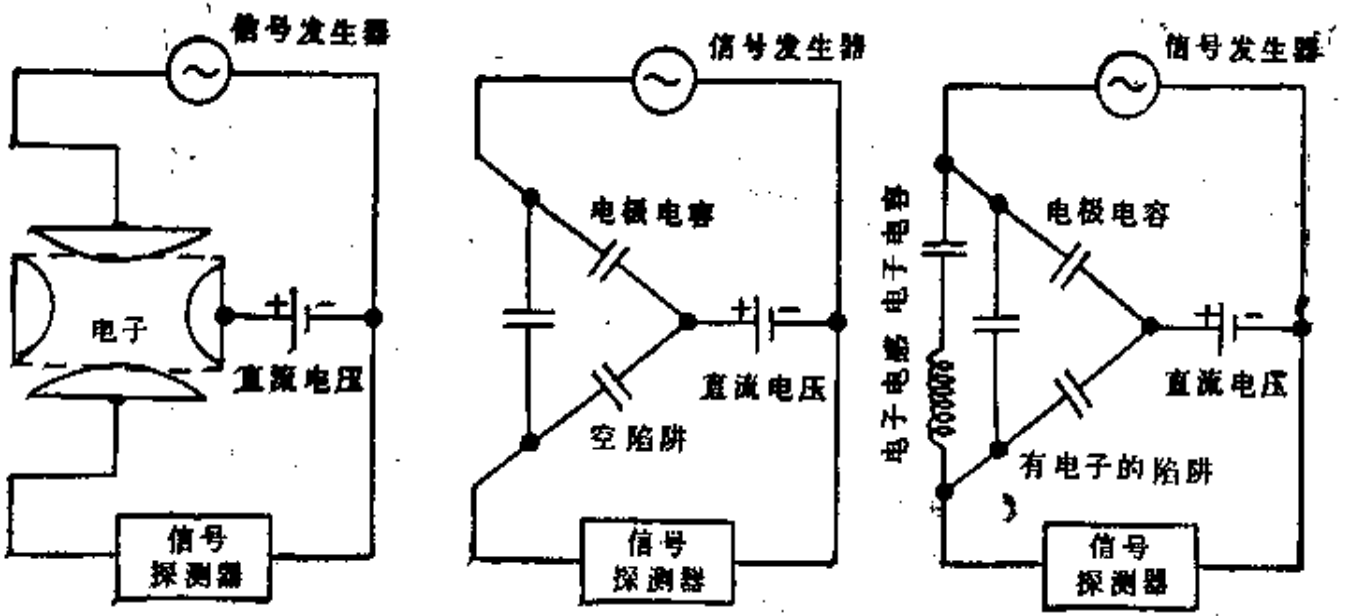

信号发生器
电子
直流电压
信号
探测器
信号发生器
电极电容
直流电压
空陷阱
信号
探测器
信号发生器
电子电路
电极电容
直流电压
有电子的陷阱
信号
探测器

图 5.27

信号输出略微减小．其后又保持几分钟平稳并再次下降．在半小时中有七次减小，减小的幅度大致均匀．在最后一次减小后，信号回到空陷阱的水平．这显然是注入七个电子的情形．后来在只剩一个电子时，减低驱动电压，可使电子在陷阱内滞留数星期之久．这便是地球素．

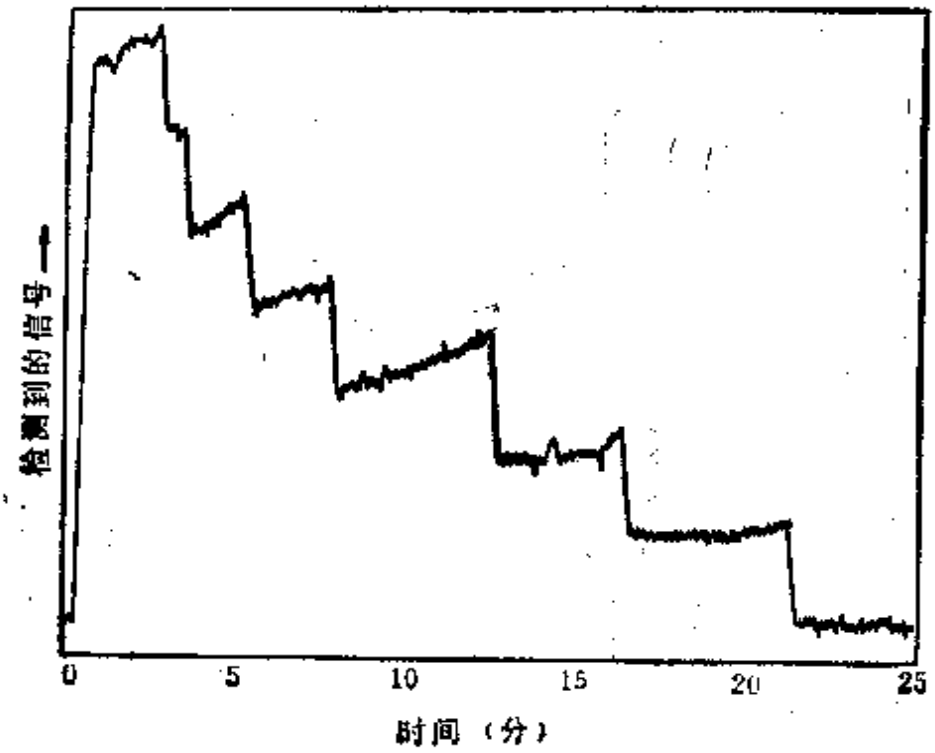


图 5.28

轴向振荡频率偏移如图5.29所示．由图示可见热噪声背景是相当大的，即使在液氦环境中也不可避免．为了响应热涨落，迴旋轨道的大小不断改变．这就是图5.29右方的矮茅草．所求的共振频率是寻找在共振条件下出现的最高茅草．首先施加一个频率接近迴旋加速器轨道跃迁频率的信号并监测茅草的平均高度．然后，在一个狭窄的频率范围内将外加信号加以调谐，当频率正好相当于轨道能级间隔时，电子强烈吸收，茅草达到最高．这时的频率就是跃迁频率．

在反常频率测量中，热噪声的背景破坏性较小．图的左半部茅草有整齐的根部，且高低相间，高者表示自旋向上，低者自

旋向下．这里需要测量同时有两种跃迁所需的频率（由根部高的跳到低的（或相反）和逦旋轨道是跃迁所需的频率），也就是测量使根面变化速率达到最高的频率．由于自旋倒向的几率小，外加信号必须足够强。

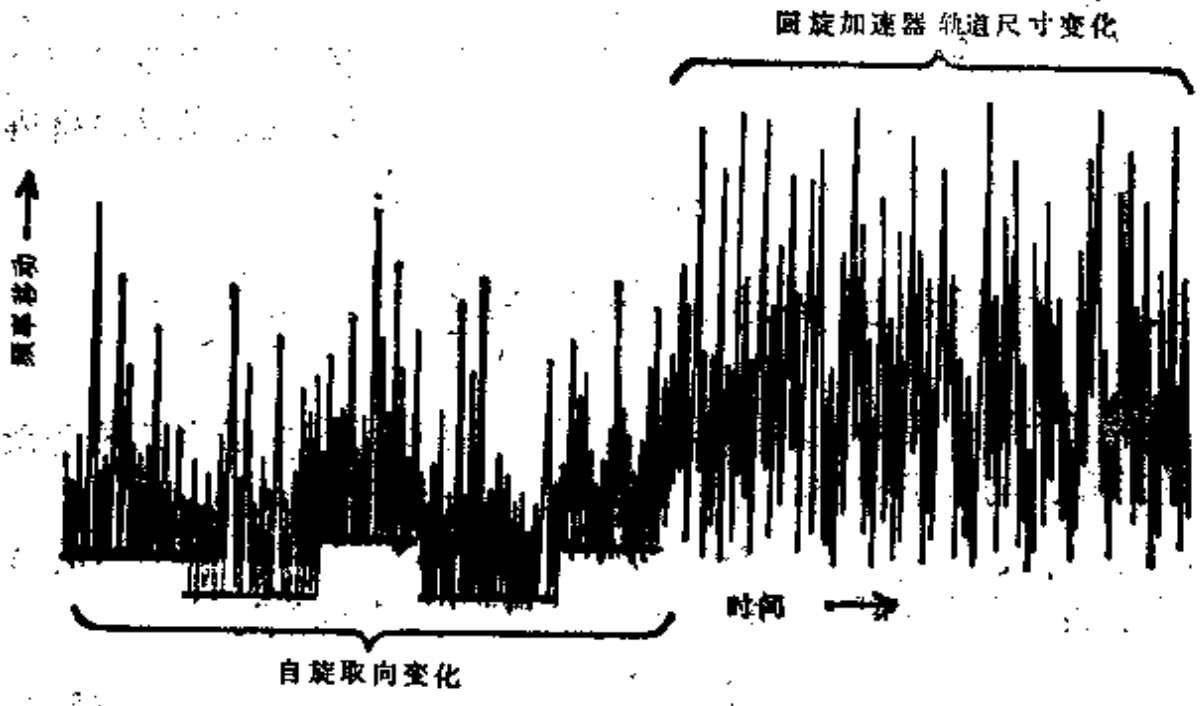


图 5.29

最后由实验数据算得，

$$\frac{g-2}{2}=1.1596522$$

和

$$g=2\left[\frac{g-2}{2}\right]+2=2.0023193044.$$

反常磁矩 a 的理论公式为，

$$a_{H_1}=0.500(\alpha/\pi)+(-0.328479)(\alpha/\pi)^2+1.29(\alpha/\pi)^3+\cdots.$$

根据量子化 Hall 效应测定的 α，得到，

$$a_{H_1}=0.001596534.$$

可见，二者的一致性是相当好的．我们同时可以看到，精细结构常数α和g因于二者是紧密相关的。

6 超精细结构 (hfs)

我们在第 2 章里描述了原子核的有限体积、质量对原子光谱的影响. 所谓超精细结构是考察原子核的自旋磁矩，电四极矩对原子能级的修正. 这些修正使能级进一步劈裂. 观察光谱的超精细结构，反过来有助于我们对核性质的了解.

6.1 原子核的角动量及其磁矩

原子核的角动量I，一般是指原子核中质子和中子全部角动量的总和. 与电子相仿，这个角动量引起一个磁矩 μ_I，

$$\mu_I = g_I \beta I \tag{6.1}$$

其中 g_I 是核矩的 Landé 因子，β 是核的 Bohr 磁子.

$$\beta = \frac{\hbar e}{2M} \tag{6.2}$$

M是质子质量，因此 β 比 μ_B 要小 3 个量级. 我们以图 6.1 形象地规定 g_I 的符号.

由于核磁矩和电子磁矩的相互作用，给原来以 J 表征的能级带来一个修正量 ΔE，

$$\Delta E = A' \boldsymbol{I} \cdot \boldsymbol{J} \tag{6.3}$$

其中 A' 是与 J 有关的常数.

我们取 J 和 I 的耦合近似，即

$$\boldsymbol{F} = \boldsymbol{J} + \boldsymbol{I}.$$

也就是说，由 J 和 I 的相互作用使能级劈裂，劈裂后的能级以量子数F来表示，这时

$$\Delta E = \frac{A'}{2}[F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)] \tag{6.4}$$

并且有，

$$\Delta E(F+1)-\Delta E(F)=A'(F+1). \tag{6.5}$$

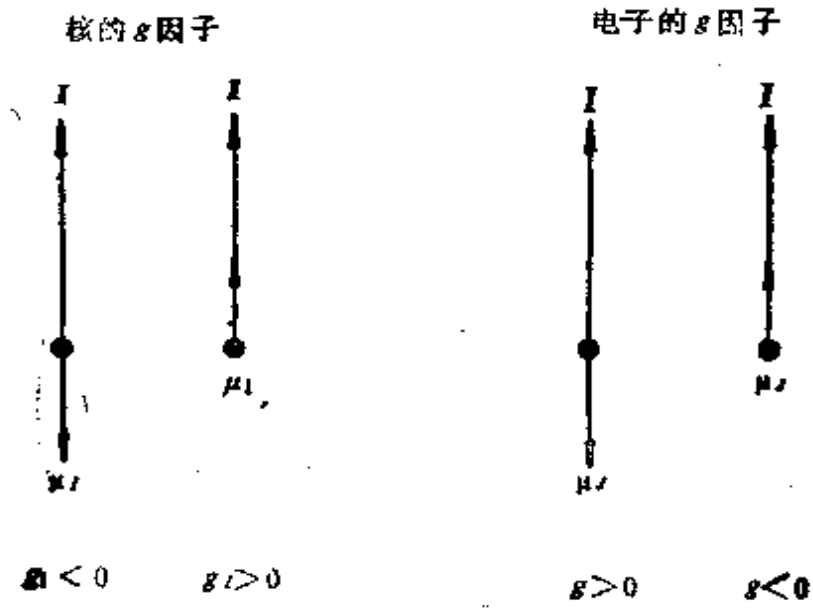


图 6.1

可见 hfs 能级间隔与该间隔所涉及的两个量子数中较大的一个成正比.

根据上面的论述，可就 $J=\frac{1}{2}$，$I=\frac{1}{2}$ 和 $J=\frac{5}{2}$，$I=\frac{3}{2}$ 两种情况作图 6.2 如下.

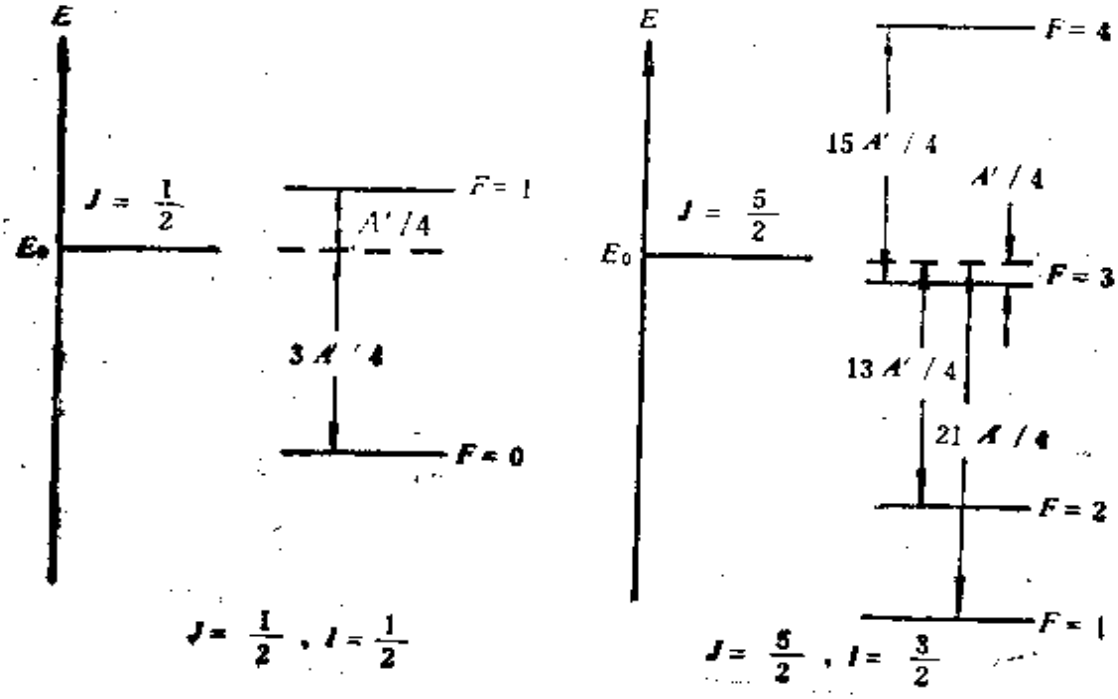


图 6.2

超精细结构的能级之间存在辐射跃迁，但属于磁偶极跃迁，自发跃迁的速率很小．选择定则为，

$$\Delta F = 0, \pm 1. \tag{6.6}$$

6.2 超精细结构的实例

1) 氢的 21cm 线

1951 年 Ewen 和 Purcell 在 Harvard 物理实验室利用喇叭形天线检测到一条波长为 21cm 的谱线．据分析，它就是氢原子基态 $1s\,^2S_{1/2}$ 的超精细结构跃迁 $F=1\to0$（如图 6.3 所示）．

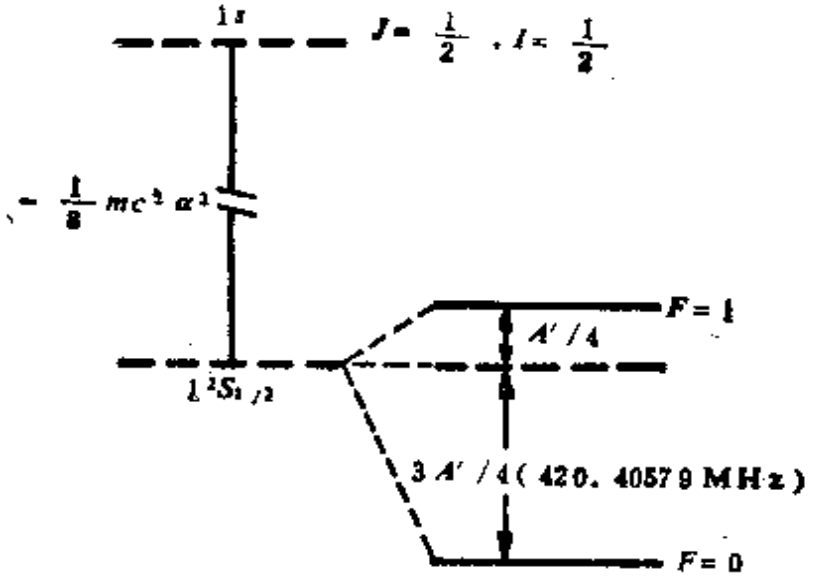


图 6.3

其跃迁几率，可利用第 5 章列出的公式进行计算，

$$A_{M_1} = \frac{\mu_0 \omega_{hfs}^3}{3\pi\hbar c^2}\mu_B^2 = 2.85\times10^{-15}s^{-1} \tag{6.7}$$

相应的寿命为 9×10^7 年．在地球的大气中不可能有足够的辐射强度，使人们得以观测．但是，在星际空间中，尽管氢的密度要小得多，但是由于其庞大的体积，氢的量是很大很大的．因此射电天文中，它是一条很明亮的背景线，利用这条谱线可以绘制银河系的氢原子分布图．测量其 Doppler 效应，可以知道银河系相

对于地球的运动并分析银河系螺旋星云特征.

$F=1$ 和 $F=0$ 之间的能级间隔是可以精确计算出来的（见本章）.计算中需要的质子磁矩可以从核磁共振实验精确测定.将实验值和计算值进行比较后，首次发现电子的 g 因子值偏离 2．这件事和 Lamb 移动一起大大推动了量子电动力学的发展.

2) 原子钟

国际上一度采用过氢原子基态的超精细跃迁频率作为标准时间．因为这个跃迁的寿命很长，线宽很小．不过目前的国际标准时间采用铯原子钟.

铯只有一种同位素 ^{133}Cs，铯蒸汽很容易取得，比氢原子重得多．它的核自旋 $I=7/2$，基态为 $6^2S_{1/2}$．基态的超精细能级有两个 $F=4$ 和 3．国际标准时间采用 $F=4$ $(M_F=0)$ 至 $F=3(M_F=0)$ 的跃迁频率．图 6.4 是铯的基态的超精细结构.

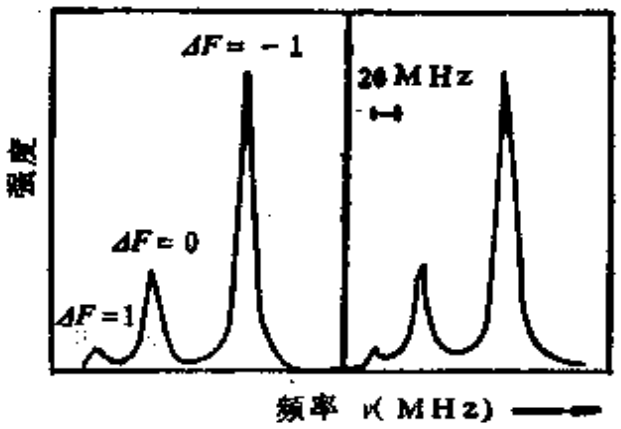


图 6.4

3) 钠原子 D 线的超精细结构

钠原子 D 线包括两个跃迁：$^2P_{3/2}\rightarrow{}^2S_{1/2}$ 和 $^2P_{1/2}\rightarrow{}^2S_{1/2}$．$3P$

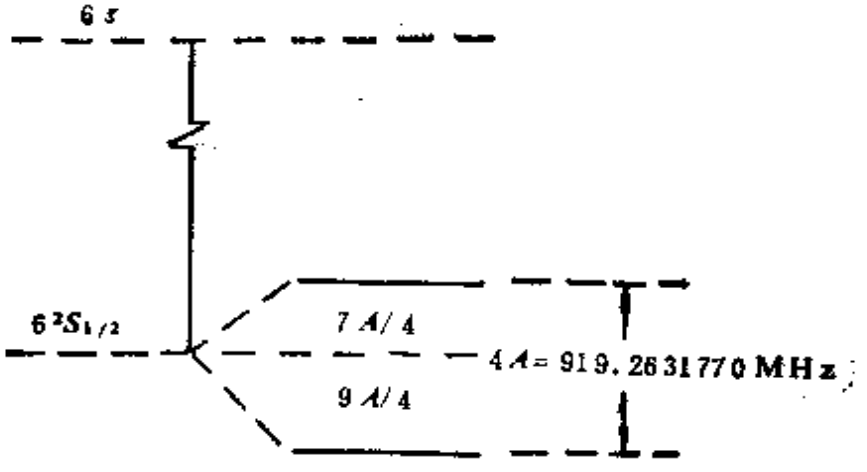


图 6.5

和 $3S$ 态的超精细结构如图 6.5 所示. 图中还标出了所容许的跃迁. 图 6.6 是 D_2 线的 3 个超精细劈裂成分. 左侧是计算谱线. 右侧是实测谱线. 这里的测量是高分辨测量的现代范例. 即利用带宽极小的可调谐染料激光器进行共振荧光激发.

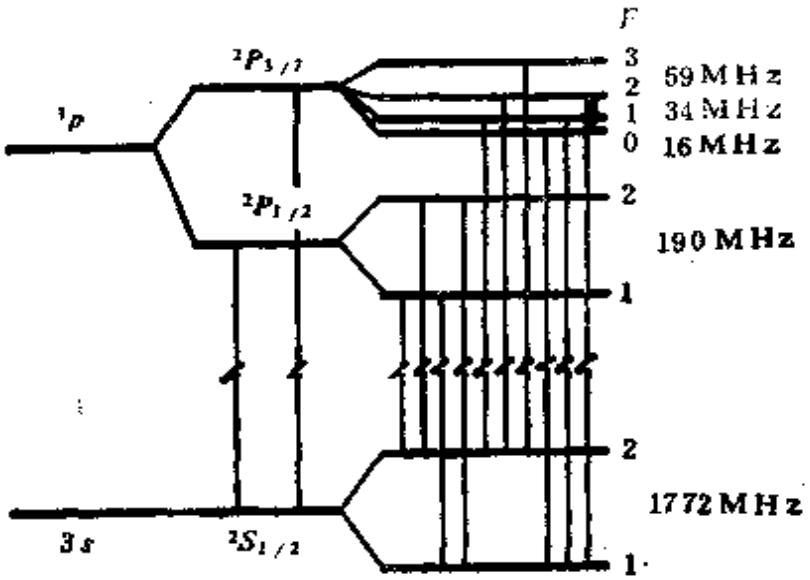


图 6.6

6.3 在外磁场中的 hfs

一个研究超精细结构相互作用的重要手段是观测光谱线在磁场 B 中的劈裂，如前面论述 Zeeman 效应中所做的那样，我们将根据外磁场的相对大小，分成若干近似情况进行讨论.

首先写出在外场中的 Hamiltonian，这里将核磁矩的影响 H_3 考虑进去，

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + H_3 + W$$

其中 H_0，H_1，H_2，都在前面有过说明. H_3 是描写电子的总角动量 $\boldsymbol{J}$ 和核自旋 $\boldsymbol{I}$ 之间的耦合. W 有如下的形式，

$$W = \mu_B(\boldsymbol{L} + 2\boldsymbol{s} - g_I\boldsymbol{I}) \cdot \boldsymbol{B}. \tag{6.8}$$

用以描写外磁场所引起的附加能量.

1) **弱场情形：$H_1 > H_2 > H_3 > W$**

在这种情况下，W 所引起的劈裂远小于 H_3 引起的劈裂. 换

言之，W不足以使 J 和 I 解耦. $|F|^2$ 和 M_F 是运动常数. 于是有，

$$F = I + J \tag{6.9}$$

在外场中的能量修正W为，

$$W = gM_F\mu_B B \tag{6.10}$$

其中的 g 为 Landé因子，

$$\begin{aligned} g &= g_J \frac{F(F+1)+J(J+1)-I(I+1)}{2F(F+1)} \\ &\quad - g_I \frac{F(F+1)+I(I+1)-J(J+1)}{2F(F+1)} \\ &\approx g_J \frac{F(F+1)+J(J+1)-I(I+1)}{2F(F+1)}. \end{aligned} \tag{6.11}$$

最后一个近似等式号考虑到了 g_J 一般比 g_I 高三个量级，g_J 和 g_I 分别是电子和核的 Landé 因子. 图 6.7(Ⅱ)表示了 $^2S_{1/2}$ 在弱场中的 hfs 劈裂.

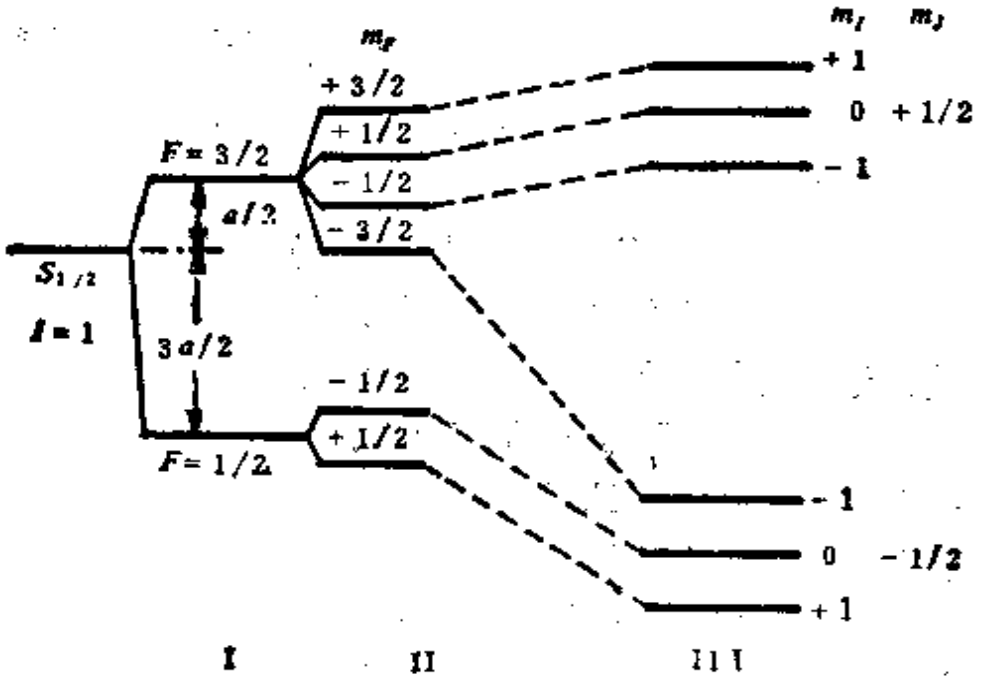


图 6.7

这里必须提醒读者，我们在公式 (6.11) 中提到的 g_I 是在核磁矩 μ_I 以 μ_B 为量度单位时采用的 g 因子. 若核磁矩以核磁子 β

量度时，核自旋的 g 因子将是 $g'_I = g_I \times \frac{M}{m_p}$. 其次，核自旋的 g 因子不可能像电子 g 因子那样依赖一个标准的公式计算出来，而只能依靠实际测量得到. 表 6.1 给出了若干核素的磁矩和 g 因子. g_I 和 g'_I 分别表示采用 Bohr 磁子单位 μ_B 和核磁子单位 β 时的 g 因子.

表 6.1

原子	I	核磁矩μ_I		Lande′因子	
		核磁子单位	玻尔磁子单位	g_I'	g_I
^1_1H	$\frac{1}{2}$	+2.79728	0.00152115	5.5883	0.00304226
^2_1D	1	+0.85742	0.00046700	0.85742	0.0004670
^3_2He	$\frac{1}{2}$	−2.1276	−0.0011588	−4.255	−0.002317
$^{39}_{19}K$	$\frac{3}{2}$	+0.3914	+0.0002132	0.2609	0.00014212
$^{67}_{30}Zn$	$\frac{5}{2}$	+0.8757	0.0004769	0.36028	0.00019076
$^{133}_{55}Cs$	$\frac{7}{2}$	+2.579	0.0014097	0.7369	0.00040133

2) Back-Goudsmit 效应：$H_1 > H_2 > W > H_3$

在这种情况下 J 和 I 已经解耦. 好量子数应是 $|J|^2$, M_J, $|I|^2$, M_I. 于是外场引起的能量 W 表示为，

$$W = (M_J g_J - M_I g_I)\mu_B B. \tag{6.12}$$

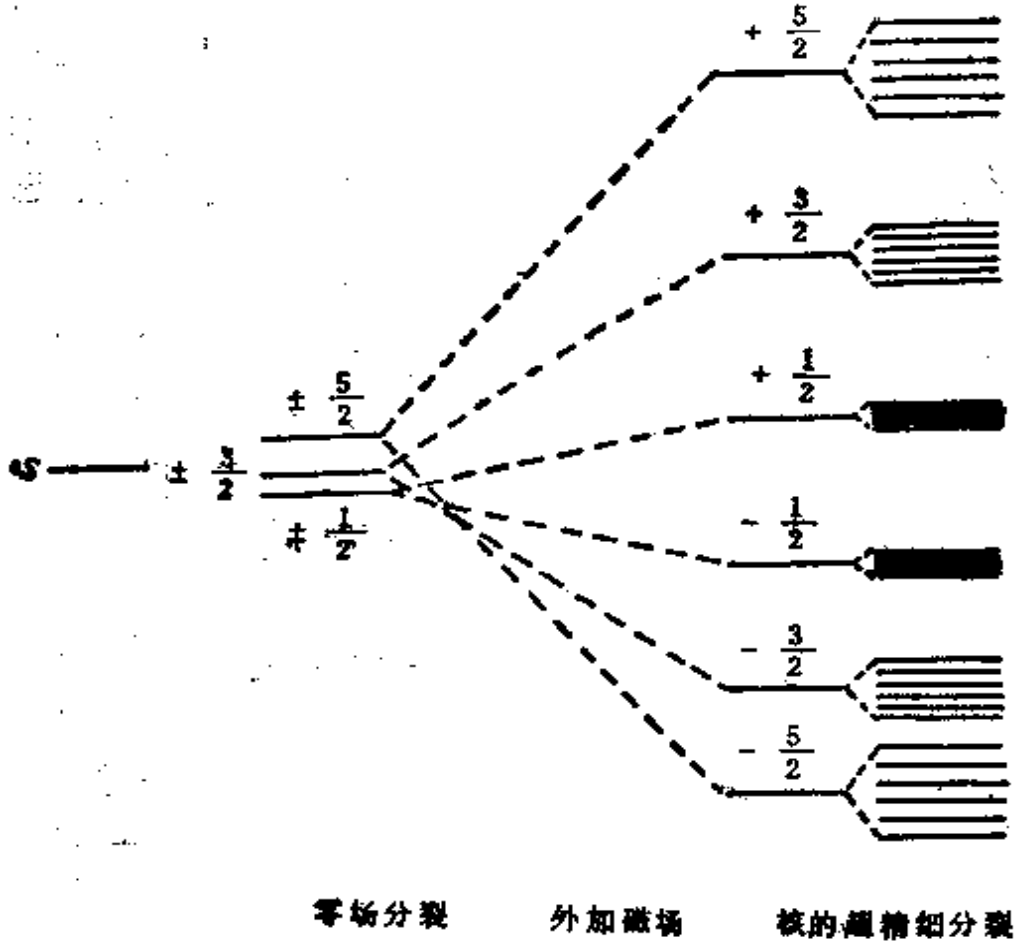
而 H_3 引起的能量为，$A' M_J M_I$

因此总的能量移动 ΔE 为，

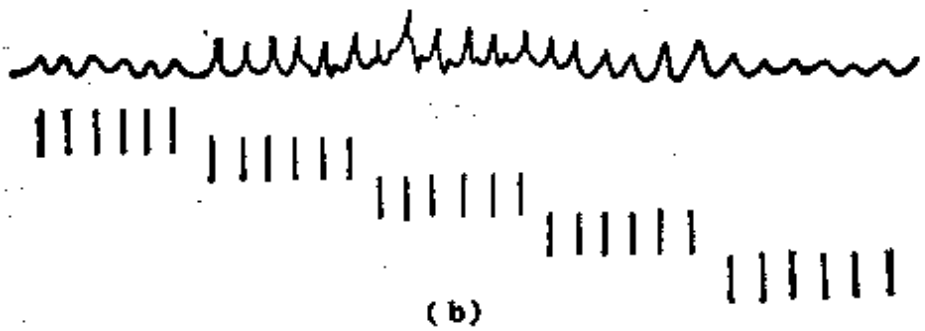
$$\Delta E = (M_J g_J - M_I g_I)\mu_B B + A' M_I M_J. \tag{6.13}$$

由于 $g_I \ll g_J$，所以第二项可以略去. 前面所举的 $^2S_{1/2}$ 谱项，首先劈裂为 $J = +\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 两个能级，然后这两个能级进一步分裂间隔等于 $A'/2$ 的三个能级，如图 6.7(Ⅲ)所示.

图 6.8(a) 是高自旋 Mn^{2+} 离子的能级分裂. 图的左侧表明 Mn^{2+} 的基态 ${}^6S_{5/2}$ 零场劈裂成三个能级. 加磁场后, 这些二重简并的能级均一分为二, 最后得到 6 个能级. 然后再加上式(6.13)



(a)



(b)

图 6.8

中的第三项 $A\,M_I M_J$, 得到超精细劈裂能级 30 个. 根据选择定则 $\Delta M_J = \pm 1$, $\Delta M_I = 0$, 应得到 30 条谱线. 图 6.8(b) 是实验结

果，发现有 30 个峰，分为 5 组，和预期的一致.

当场强进一步增加时，第二项已不容忽略（与第三项相比而言）. 我们仍以氢原子的基态为例. 图 6.9 从左方开始，首先 $S_{1/2}$ 按 M_J 劈裂，然后附加 $A'M_IM_J$ 项，最后加入核磁矩和外场的相互作用能. 这时应当考虑到核磁矩和核自旋是平行的，而电子自旋与磁矩是反平行的. 因此当电子自旋和核自旋平行时（见图中的箭头），它们的磁矩反平行，与外场的相互作用能是反号的. 因

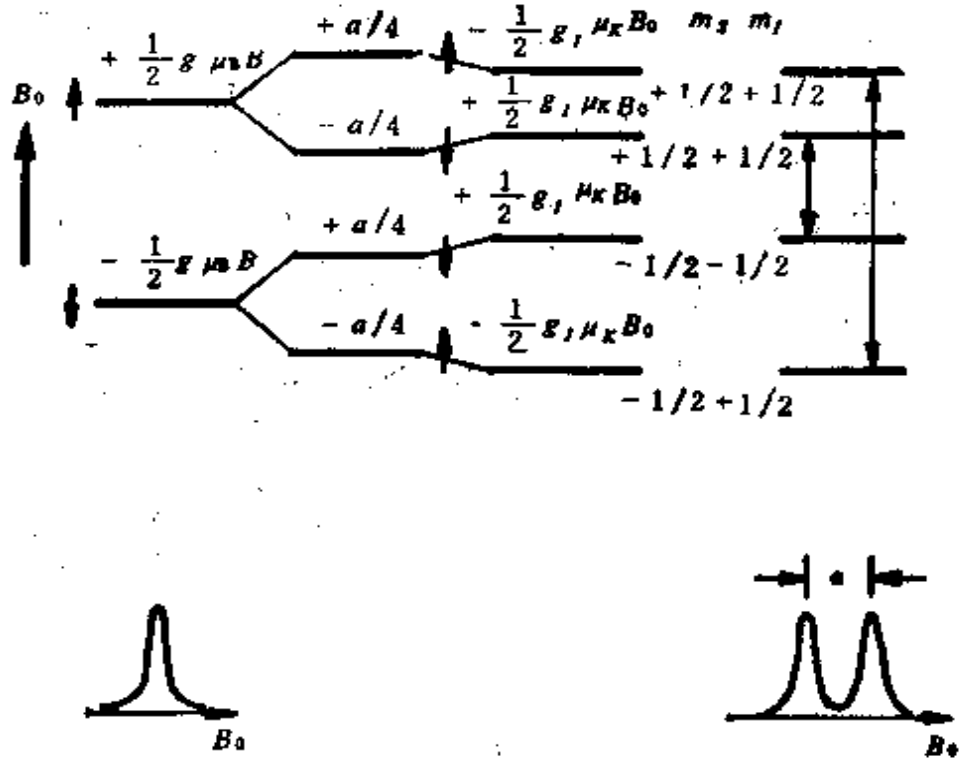


图 6.9

此，$M_J=+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 两个能级最后的劈裂间距是不相等的. 利用自旋共振（$\Delta M_J=\pm1$，$\Delta M_I=0$）可得到两条谱线，它们的间距显然是 A（见右下方），即氢原子基态的超精细劈裂间距，相当于 0.05 特斯拉 = 500 高斯强场引起的能量移动. 这就是电子觉察到的核的磁场强度. 而核觉察到的电子产生的磁场强度应是

$$500\cdot\frac{\text{电子磁矩}}{\text{质子磁矩}}=30\text{特斯拉}. \tag{6.14}$$

3) 关于铯原子钟的进一步讨论

在铯原子钟中，为了减小线宽，实际是利用其基态超精细结构中的 $M_F=0\leftrightarrow 0$ 跃迁．在一级近似中，$M_F=0$的能级在磁场中不发生移动．但是在更高级近似中，这个移动不为零．Breit 和 Rabi 对 $J=\frac{1}{2}$，I 为任意值的情形推得一个公式，用来计算超精细结构的能量 $E_{M_I M_J}$ 随磁场 B 的变化，称为 Breit-Rabi 公式．它适用于氢和一切碱金属原子的基态．现将 Breit-Rabi 公式摘录如下，

$$E_{M_I M_J}=-\frac{h\nu_{hfs}}{2(2I+1)}-g_I\mu_B M_F\pm\frac{h\nu_{hfs}}{2}\times\left\{1+\frac{4M_F x}{2I+1}+x^2\right\}. \tag{6.15}$$

其中 $\nu_{hfs}=A\left(I+\frac{1}{2}\right)$ 是 $F=I+\frac{1}{2}$ 和 $I-\frac{1}{2}$之间的零磁场间距，$M_F=M_I\pm\frac{1}{2}$，x 是无量纲参数：

$$x=\frac{(g+g_I m/M)\mu_B B}{h\nu_{hfs}}. \tag{6.16}$$

就跃迁 $\Delta F=\pm 1$，$M_F=0\leftrightarrow 0$ 将 Breit-Rabi 公式进行简化．取 $M_F=0$．式(6.15)右端的 $\{\ \}^{\frac{1}{2}}$ 展开取至二级项．于是得到上下能级之差为

$$\Delta E_{M_I M_J}=h\nu_{hfs}\left(1+\frac{x^2}{2}\right). \tag{6.17}$$

因此发射频率 ν_0 为，

$$\nu_0=\nu_{hfs}\left(1+\frac{x^2}{2}\right). \tag{6.18}$$

对于 Cs 来说，

$$\nu_0=\nu_{hfs}+462B^2. \tag{6.19}$$

公式中的 B 以高斯为单位．

如果取 $\Delta F=\pm 1$，$M_F=0\leftrightarrow\pm 1$ 的跃迁，则

$$\nu_0=\nu_{hfs}+\frac{g_I\mu_B B}{h(2I+1)}. \tag{6.20}$$

可见展宽与 B 成线性关系.

通过公式(6.18)和(6.20)的比较，采用式(6.19)更为合适. 例如，采用0.05高斯的磁场将[0，0]共振和其它依赖于磁场的跃迁分开时，这个磁场只需稳定到1%，就可以使频率稳定到 10^{-11}，即 $\frac{\Delta\nu_0}{\nu_{hfs}}\approx 10^{-11}$.

思考题 对于氢原子钟，B^2 的系数多大?

6.4 核自旋和磁矩的测量，Rabi实验

核自旋在磁场中因取向不同，能量也不一样. 因此，和电子自旋一样，可利用交叉外磁场进行共振激发，使核自旋改变方向. 仿照电子自旋，在磁场 B_0 中核自旋相邻态之间的能量差是，

$$\Delta E=g_I\beta B_0 \tag{6.21}$$

其中 g_I 根据公式(6.1)为，

$$g_I=\frac{|\boldsymbol{\mu}_I|}{\beta|\boldsymbol{I}|}=\frac{\mu_I}{\beta\sqrt{I(I+1)}} \tag{6.22}$$

因此使自旋改变方向的共振条件是，

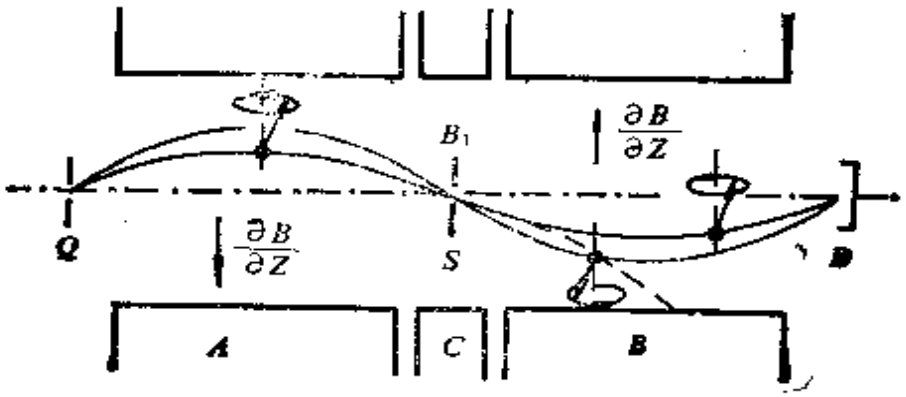


图 6.10

$$\nu = \frac{\mu_I}{h\sqrt{I(I+1)}} B_0. \tag{6.23}$$

Rabi 的实验示意安排如图 6.10 所示. 当没有加共振磁场 B_1 时，粒子束穿过磁体 A，B，C，到达接收器 D. 在非均匀磁体 A 中造成的偏转恰好由非均匀磁体 B 中的偏转抵消. 当均匀磁体 C 施加垂直于 B_0 的共振磁场 B_1 后，核自旋由一个取向转向另一个取向，在磁体 B 中的偏转不再与磁体 A 中的偏转呈对称形式，粒子也不能到达接收器 D. 人们可以测量接收器 D 的电流随 B_1 的频率的变化，或固定 B_1 的频率，测量该电流随磁体 C 的场强的变化. 当满足共振条件时，电流取极小值，见图 6.11. 由此可以求得 g_I. 为了得到 μ_I，还需利用别的实验求得 I.

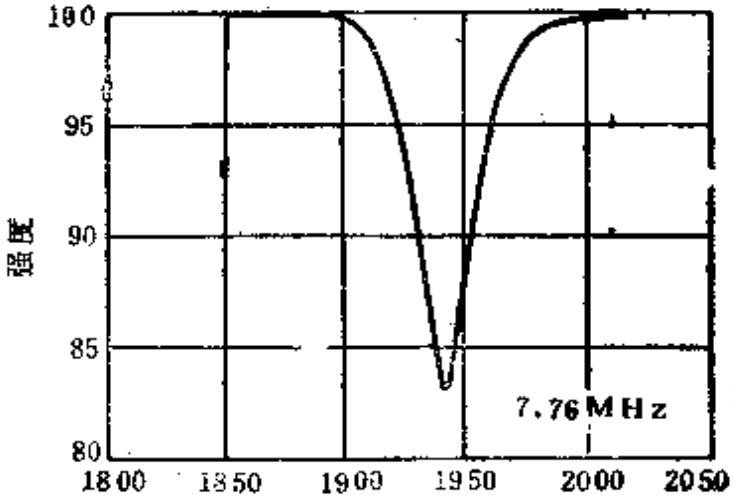


图 6.11

在实验中，我们还可以避免 B_0 的测量误差，为此利用下列公式，

$$\frac{\mu_{电子}}{\mu_{质子}} = g_{电子}\,\mu_B / g_{质子}\,\beta. \tag{6.24}$$

质子磁矩的测量精度很高，可以用来精确测量磁场.

6.5 核磁共振 (NMR) 和 ESR 的超精细结构

核磁共振条件在环境影响下会有所改变. 例如，在分子中环绕核运动的电流在外磁场中将发生抗磁性. 因此核感受到的净磁场 $B_{净}$ 要比实际的外场 $B_{外}$ 小一些(如图 6.12 所示). 从而共振频率减小. 因为抗磁性的大小正比于 $B_{外}$，于是有，

$$B_{内} = B_{外}(1-\sigma_I) \tag{6.25}$$

其中 σ_I 称为屏蔽因子. 共振频率 ν 为,

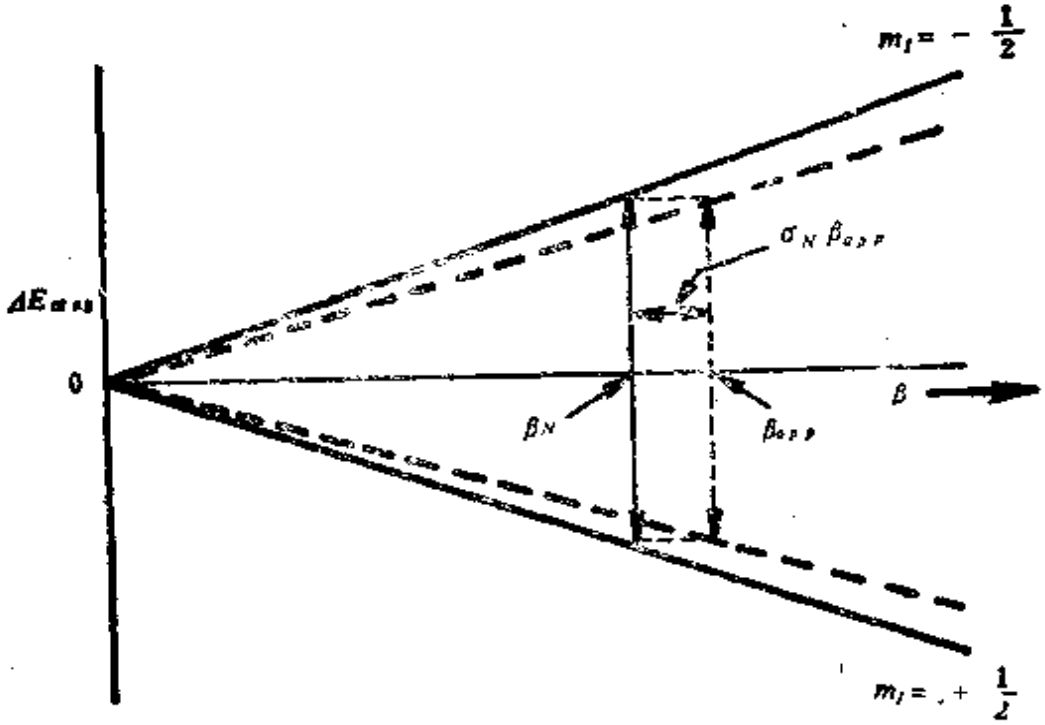


图 6.12

$$\nu = \frac{g_I \beta B_{内}}{h} = \frac{g_I \beta B_{外}}{h}(1-\sigma_I) \tag{6.26}$$

由此得到,

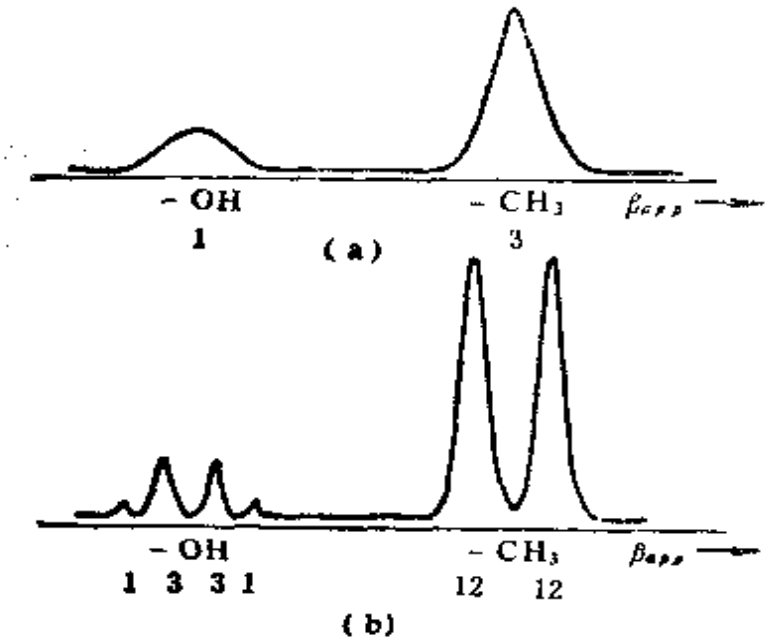
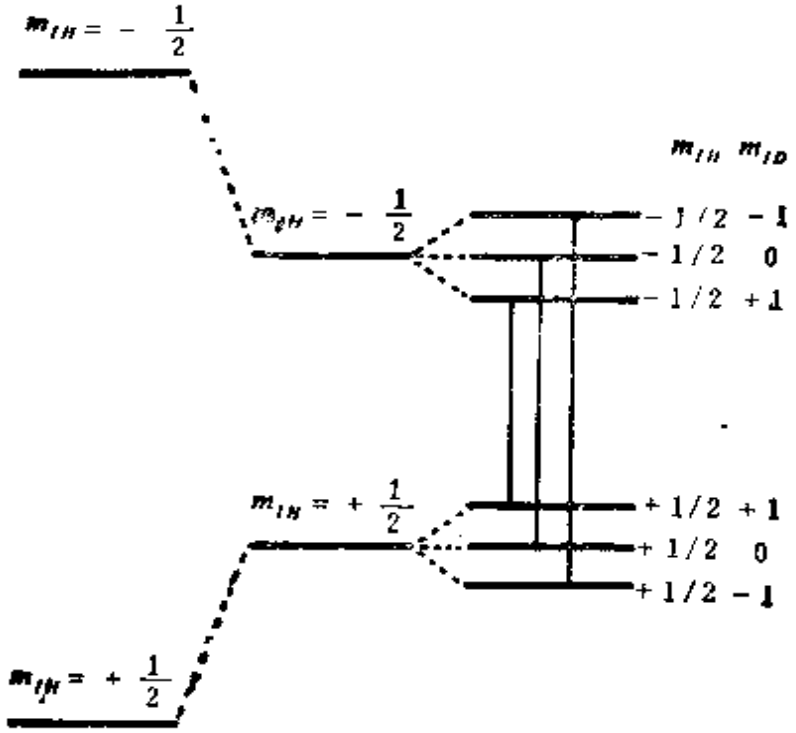


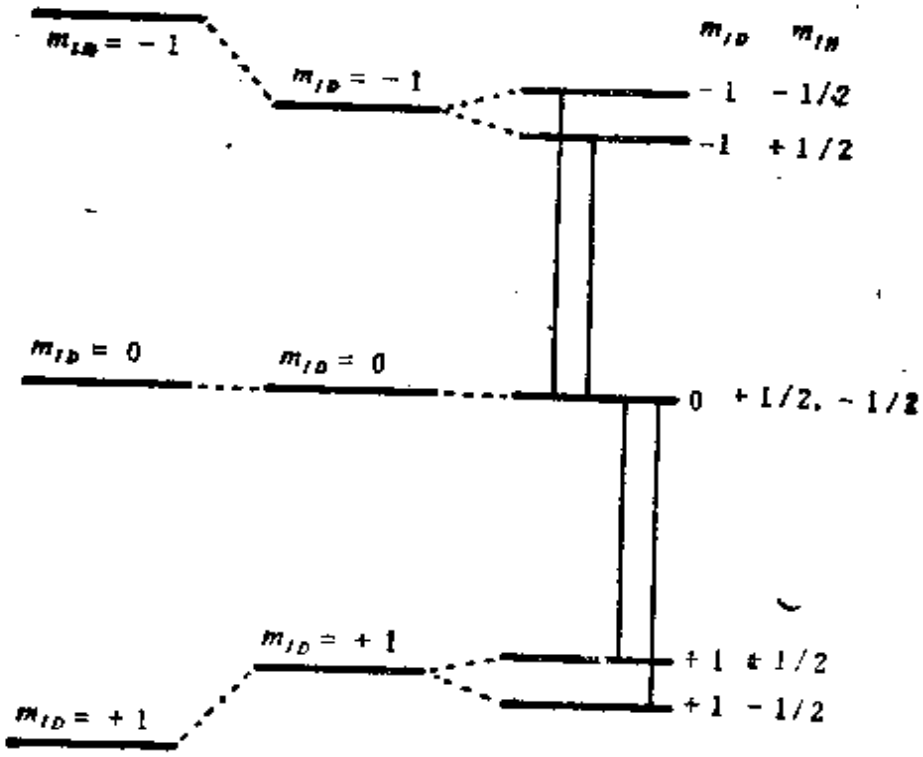
图 6.13

$$B_{外} = \frac{h\nu}{(1-\sigma_I)\, g_I \beta} \tag{6.27}$$

图6.13(a)是CH_3OH的质子共振的两个峰,-OH 和 $-CH_3$ 下方的数字表示谱线相对强度. 图 (b) 是在高分辨测量得到的图 (a) 中两个峰的精细结构. 它们是羟基和氢原子在分子间的快


$m_{IH} = -\frac{1}{2}$
$m_{IH} = -\frac{1}{2}$
$m_{IH} = +\frac{1}{2}$
$m_{IH} = +\frac{1}{2}$
m_{IH} m_{ID}
-1/2 -1
-1/2 0
-1/2 +1
+1/2 +1
+1/2 0
+1/2 -1

(a)


$m_{ID} = -1$
$m_{ID} = -1$
$m_{ID} = 0$
$m_{ID} = 0$
$m_{ID} = +1$
$m_{ID} = +1$
m_{ID} m_{IH}
-1 -1/2
-1 +1/2
0 +1/2, -1/2
+1 +1/2
+1 -1/2

(b)

图 6.14

速交换和二级改正引起的. 为了解释其根源，举出 HD 分子的 NMR 为例. 如图 6.14 所示，图(a)是质子的谱，图(b)是氘核谱. 图中分裂的峰是二者的自旋耦合引起的. D的自旋为 1，相对于 H 自旋的取向有三个 (a)，使屏蔽质子在 HD 耦合后，能级一分为三. 同理，屏蔽 D 的能级一分为二. 分别有三个跃迁，三条谱线和四个跃迁两条谱线. 同时利用 NMR 谱还可以了解电子在键中的运动情况.

核自旋对自旋共振谱也有重要影响. 例如 Mn^{++} 的自旋共振峰有超精细结构的 6 个峰，$I = 5/2$(参见图 6.15).

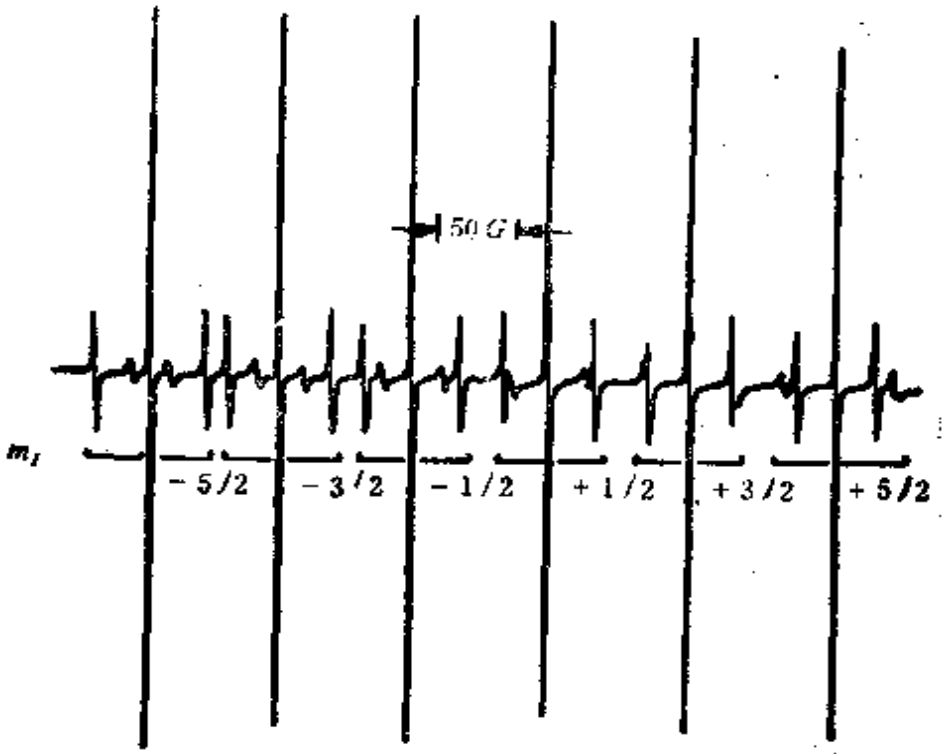
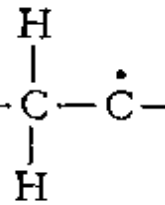


图 6.15

图 6.16 是  的超精细结构.

它是由 CH_2- 基团中两个质子产生的. $M_I = 0$ 能级是二重简并的. 因此 $M_I = 0$ $\quad$ $M_I = 0$ 的跃迁谱线强度是 $M_I = +1 \longleftrightarrow M_I = +1$ 和 $M_I = -1$ $\quad$ $M_I = -1$ 两个跃迁的 2 倍. 对于更多的核有类似

的结果. 超精细结构给 ESR 谱提供了更丰富生动的信息.

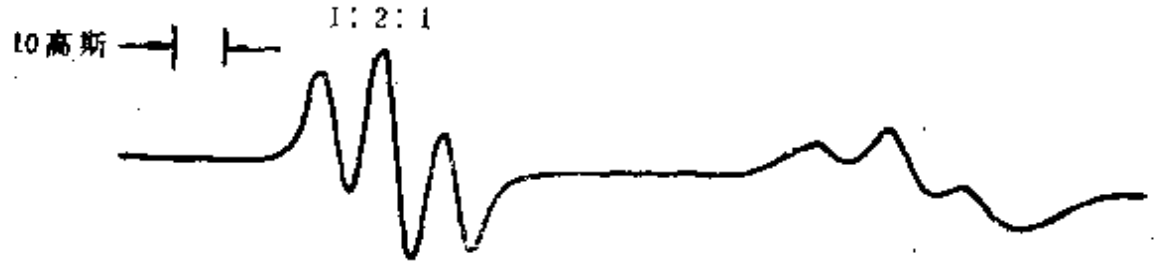


图 6.16

但是核磁共振并不是对一切原子核都是适用的. 只有那些自旋不为零的核才有 NMR. 在表 6.2 中,我们列出了若干这样的核.但是, 某些核的自旋为零, 例如氧, 碳.

表 6.2

原子序数	符号	质量数	自旋 I	磁矩 gI	四极矩($\times 10^{24}cm^2$)
1	H	1	1/2	+2.792670	
		2	1	+0.857392	+0.002796
3	Li	6	1	+0.82193	
		7	3/2	+3.25598	
5	B	10	3	+1.8004	+0.086
		11	3/2	+2.68798	+0.042
6	C	12	0		
		13	1/2	+0.7021	
7	N	14	1	+0.4036	+0.02
		15	1/2	-0.2830	
8	O	16	0		
		17	5/2	-1.89295	-0.005
9	F	19	1/2	+2.62728	
11	Na	23	3/2	+2.2161	+0.10
15	P	31	1/2	+1.1305	
17	Cl	35	3/2	+0.82086	-0.085
		37	3/2	+0.68330	-0.067
53	I	127	5/2	+2.7983	-0.61

6.6 关于超精细结构的量子力学处理

这里我们仅仅考虑核自旋和电子的角动量之间的相互作用.

将电子自旋磁矩 μ_e 和核磁矩 μ_I 都看成经典的磁偶极子. 根据电磁学公式, 可以得到它们的相互作用能, 从而得到超精细结构的 Hamiltonian.

$$(\mathrm{SI})\ H_{hfs} = -\frac{\mu_0}{4\pi} g_e \mu_B g_I \beta \left[\frac{\mathbf{s}\cdot\mathbf{I}}{r^3} - \frac{3(\mathbf{I}\cdot\mathbf{r})(\mathbf{s}\cdot\mathbf{r})}{r^5}\right] \tag{6.28a}$$

$$(\mathrm{CGS})\ H_{hfs} = -g_e \mu_B g_I \beta \left[\frac{\mathbf{s}\cdot\mathbf{r}}{r^3} - \frac{3(\mathbf{I}\cdot\mathbf{r})(\mathbf{s}\cdot\mathbf{r})}{r^5}\right] \tag{6.28b}$$

因为电子的波函数是弥散的, 在 s 态, 电子在 $r=0$, 即核的位置有滞留几率, 因此电子和核有机会直接接触, 即核内磁场和电子自旋的相互作用. 于是最后得到,

$$H_{hfs} = -g_e \mu_B g_I \beta \left[\frac{\mathbf{s}\cdot\mathbf{r}}{r^3} - \frac{3(\mathbf{I}\cdot\mathbf{r})(\mathbf{s}\cdot\mathbf{r})}{r^5} - \frac{8\pi}{3}\mathbf{S}\cdot\mathbf{I}\delta(\mathbf{r})\right] \tag{6.29}$$

括号内第一、二项和 r 对规定方向的取向有关. 也就是说, 是各向异性的. 但最后一项却与方向无关. 经过计算, 超精细结构的能量修正为,

$$E_{hfs} = m_I m_s [A + B(\cos^2\theta - 1)] \tag{6.30}$$

对于球对称的电子波函数 $B=0$. 例如对于H和 D, $B=0$, 而 A 分别约等于 500($\lambda = 21$cm) 和 80 高斯. 而对于 C-N 键, 各向同性部分为 $A=40.8$ 高斯, 其各向异性部分 $B\neq 0$, 因为 C-N 键有不同取向. 图 6.17 是在不同方向上测得的 ESR 信号.

下面我们以直观的方法来求取接触项. 核磁矩可以写作,

$$\boldsymbol{\beta} = \beta\boldsymbol{\sigma}_I \tag{6.31}$$

$\boldsymbol{\beta}$ 建立一个磁场,

$$\boldsymbol{A} = \mathrm{rot}\frac{\beta\boldsymbol{\sigma}_I}{r}, \qquad \boldsymbol{H} = \mathrm{rot}\boldsymbol{A} \tag{6.32}$$

$\boldsymbol{H}$ 作用于电子磁矩 $\mu_s = -\mu_e\boldsymbol{\sigma}_e$ 上得到,

$$\begin{aligned} H_{hfs} &= -\boldsymbol{\mu}_e\cdot\boldsymbol{H} \\ &= \mu_e\beta\left[(\boldsymbol{\sigma}_e\cdot\nabla)(\boldsymbol{\sigma}_I\cdot\nabla)\frac{1}{r} - (\boldsymbol{\sigma}_e\cdot\boldsymbol{\sigma}_I)\nabla^2\frac{1}{r}\right] \end{aligned} \tag{6.33}$$

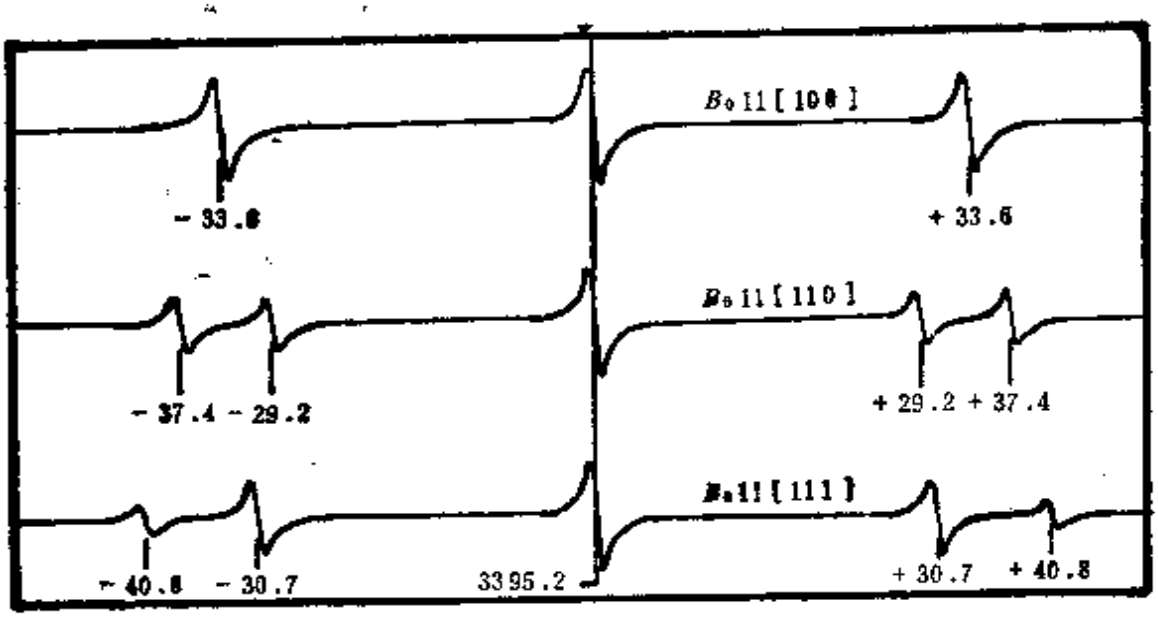


图 6.17

将 ∇ 看成一个普通矢量，并取其沿 z 方向，则

$$(\sigma_e\cdot\nabla)(\sigma_I\cdot\nabla)=(\sigma_e)_z(\sigma_I)_z\nabla^2$$

$$=\frac{1}{3}[(\sigma_e)_x(\sigma_I)_x+(\sigma_e)_y(\sigma_I)_y+(\sigma_e)_z(\sigma_I)_z]\nabla^2$$

$$=\frac{1}{3}(\sigma_e\cdot\sigma_I)\nabla^2 \tag{6.34}$$

将式(6.34)代入(6.33)，并利用，

$$\nabla^2\frac{1}{r^2}=-4\pi\delta(r) \tag{6.35}$$

最后得到，

$$H_{hfs}=\frac{8\pi}{3}\mu_e\beta(\sigma_e\cdot\sigma_I)\delta(r) \tag{6.36}$$

由此可见，只有当 $r=0$ 时，H_{hfs} 才不为零.

其次 σ_e 和 σ_I 应当满足关系式

$$\frac{1}{4}\hbar^2(\sigma_e+\sigma_I)^2=\hbar^2F(F+1), \tag{6.37}$$

$$\frac{1}{4}[\sigma_e^2+\sigma_I^2+2(\boldsymbol{\sigma}_e\cdot\boldsymbol{\sigma}_I)]=F(F+1), \tag{6.38a}$$

其中 $\boldsymbol{F}=\boldsymbol{\sigma}_e+\boldsymbol{\sigma}_I$. 对于氢原子基态 $F=0,1$, 而

$$\sigma_e^2+\sigma_I^2=6, \tag{6.38b}$$

于是,

$$\boldsymbol{\sigma}_e\cdot\boldsymbol{\sigma}_I=2F(F+1)-3 \tag{6.39}$$

然后求出,

$$\int\psi^*\delta(r)\psi\mathrm{d}\tau=|\psi(0)|^2 \tag{6.40}$$

将 s 态波函数代入得到,

$$|\psi_{n,00}(0)|^2=\frac{1}{n^3a_0^3} \tag{6.41}$$

最后得到 s 态的接触能,

$$E_{hfsi}=\frac{8}{3}\mu_e\beta\frac{1}{n^3a_0^3}[2F(F+1)-3] \tag{6.42}$$

于是,

$$\nu_{hfs}=\frac{E_{hfsi}(F=1)-E_{hfsi}(F=0)}{h}=\frac{32}{3}\frac{\mu_e\beta}{h}\frac{1}{n^3a_0^3} \tag{6.43}$$

令 $n=1$, 将 β 的实验值 $\beta=1.41\times10^{-23}$erg/Gauss 和 $\mu_e=\mu_B=9.27\times10^{21}$erg/Gauss 代入公式(6.44),

$$(\nu_{hfs})_{理论}=1417\text{MHz} \tag{6.44}$$

$$(\nu_{hfs})_{实验}=1420\text{MHz} \tag{6.45}$$

比较(6.44)和(6.45)两式, 二者相差3MHz, 这是因为 $\mu_e\neq\mu_B$, 而是 $\mu_e=(1+\delta)\mu_B$, $\delta\doteq0.0016$, 这就是首次发现的反常磁矩.

6.7 电四极矩

当核自旋 $I>\frac{1}{2}$ 时,核呈旋转(长或扁)椭球状,见图6.18.这样的电荷分布产生电四极矩 Q. 实际上, 其发现是由于同位素

^{151}Eu 和 ^{153}Eu的超细结构不能单纯地用核偶极和内外磁场之间的相互作用来解释的结果. 椭球的形状和Q的大小和符号有关. 当 $Q=0$ 时核为球形, $Q>0$ 核是长椭球; 而 $Q<0$, 核是扁椭球.

四极矩和均匀电场的相互作用为 0. 只有在非均匀电场中四极矩才会引起能量移动 E_Q,

$$E_q=\frac{1}{16\pi\varepsilon_0}eQ\frac{\partial^2V}{\partial z^2}\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta-\frac{1}{2}\right) \tag{6.46}$$

其中V是电位, θ 是电场对称轴和电荷分布旋转轴之间的夹角. eQ 是四极矩, Q 具有 L^2 的量纲.



图 6.18

对于双原子分子或其它具有固定取向的(例如在固体中)柱对称系统, 式 (6.46) 中的角分布因子, 可以量子化因子代替,

$$E_q=\frac{eQ}{16\pi\varepsilon_0}\frac{\partial^2V}{\partial z^2}\left(\frac{3m_I^2-I(I+1)}{I(2I-1)}\right) \tag{6.47}$$

对于 $I=5/2$ (例如 I^{127}), 可以得到图 6.19 所示的能级分裂. 根

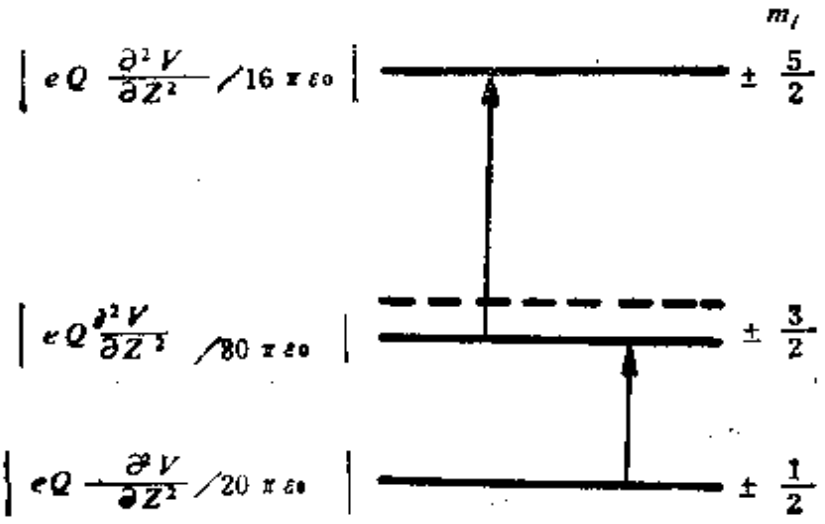


图 6.19

据选择法则有两个跃迁：$\Delta m_I = \pm 1$. 为了估计量级，我们取 Q 是核半径的平方～$(10^{-14}\mathrm{m})^2$，并取 $\left|\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right| = \frac{Ze}{(\text{Å})^3}$，因此

$$\left|\frac{eQ\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2}}{4\pi\varepsilon_0 h}\right| \approx \frac{Ze^2 \times (10^{-14})^2 \times (10^{-10})^3}{4\pi\varepsilon_0 \times 6 \times 10^{-34}}$$

$$\approx \frac{53 \times 2 \times 10^{-38} \times 10^2}{10^{-10} \times 6 \times 10^{-34}} \approx 1000\mathrm{MHz} \qquad (6.48)$$

其中Z我们取了碘的原子序数.

实际上，任何原子的这个值都与它和什么样的原子束缚在一起大有关系，从而使此值的变化范围甚广. 由表 6.3 可见分子内电

表 6.3

分　子	$\frac{\lvert e^2qQ\rvert}{h}$(MHz)
Cl^{35}(原子)	109.74
BrCl	103.6
ICl	82.5
FCl	146.0
TlCl	15.8
KCl	0.04
RbCl	0.774
CsCl	3
Br^{81}(原子)	769.76
BrCl	876.8
FBr	1089.0
LiBr	37.2
NaBr	58
KBr	10.244
DBr	523
I^{127}(原子)	2292.84
DI	1823
ICl	2944
LiI	198.15
NaI	259.87
KI	60

场梯度随不同分子的变化. 例如 Cl^{35} 的 $eQ=0.085\times10^{-24}ecm^2$. 但是因为 Cl^- 的电子分布是球对称的，电场梯度等于零，因此 $\left|eQ\frac{\partial^2V}{\partial z^2}\right|/4\pi\varepsilon_0$ 的值很小. 但是共价键的 Cl_2，其 $\left(\left|eQ\frac{\partial^2V}{\partial z^2}\right|/h\right)$ $\approx109MHz$，表明其电场梯度大，接近孤立 Cl 原子的值.

为了考虑四极矩对超精细结构的影响，还必须考察核自旋 I 和电子角动量 J 的耦合，从而得到，

$$E_q=\frac{eQ}{4\pi e_0}\frac{\partial^2V}{\partial z^2}\cdot\frac{\frac{3}{4}C(C+1)-I(I+1)J(J+1)}{2I(I-1)J(2J-1)} \tag{6.49}$$

其中 $C=F(F+1)-I(I+1)-J(J+1)$. 从而使超精细结构能级进一步移动，使间隔规律破坏(如图 6.20 所示).

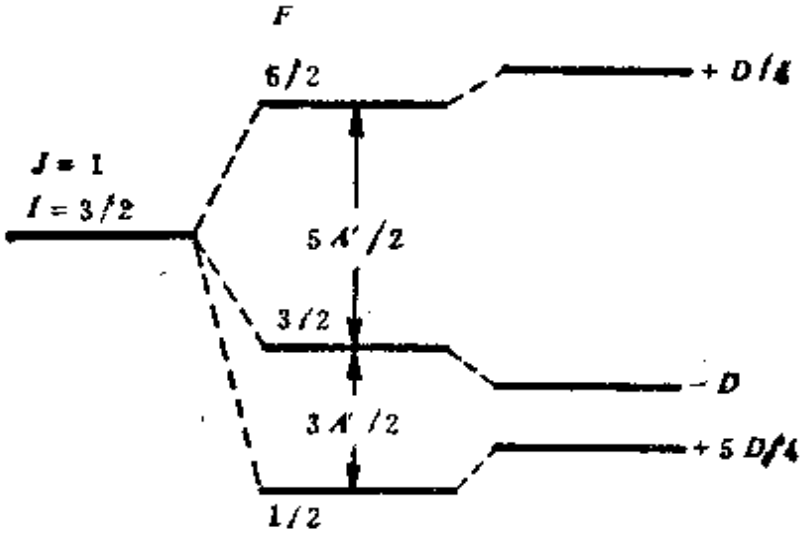


图 6.20

其中 $J=1$，$I=\frac{3}{2}$，并令 $\frac{eQ}{4\pi e_0}\frac{\partial^2V}{\partial z^2}=D$.

在本章结束的时候，我们对原子各个层次的相互作用贡献给谱项和能级的能量已有一个大致的了解. 这里将它们的量级作一个简单的总结，见表 6.4.

表 6.4

相互作用	能量量级			
	cm^{-1}	eV	Hz	K
(1) 中心静电势	30000	4	10^{15}	43000
(2) 剩余静电势	3000	0.4	10^{14}	4300
(3) 精细结构	1—1000	10^{-4}—10^{-1}	3×10^{10} —3×10^{13}	1.4—1430
(4) 精细结构的塞曼劈裂	1	10^{-4}	3×10^{10}	1.4
(5) 超精细结构	10^{-3}—1	10^{-7}—10^{-4}	3×10^{7} —3×10^{10}	1.4×10^{-3} —1.4
(6) ESR	0.03—1	4×10^{-6}—10^{-5}	1×10^{9} —3×10^{9}	0.5—0.14
(8) NMR	3×10^{-5}—3×10^{-2}	4×10^{-9}—4×10^{-6}	10^{6}—10^{9}	4.3×10^{-5} —4.3×10^{-2}

表中还缺少 Lamb 移动. 其量级对氢来说约为组态中精细结构的 1/10. 例如, $2^2S_{1/2}$ 比 $2^2P_{1/2}$ 高 $0.035cm^{-1}$, 而 $2^2P_{1/2}$ 和 $2^2P_{3/2}$ 的裂距为 $0.368cm^{-1}$. $3^2S_{1/2}$—$3^2P_{1/2}$ 裂距为 $0.0105cm^{-1}$, 而 $3^2P_{1/2}$—$3^2P_{1/2}$ 的裂距为 $0.108cm^{-1}$. 与同组态的超精细劈裂相比, 都要大一些.

7 分子和分子光谱

分子是由一个以上的原子或离子组成的体系. 与原子相比，分子的结构要复杂得多，相应地，它们表现的物理现象也要复杂得多：

1) **分子的结合** 既然分子是由两个或两个以上原子构成的，所以首先要回答一个问题，即是什么样的力把这些原子维系在一起而形成一个稳定的分子？这就是所谓的化学键的性质和类型。

2) **分子的几何结构** 也就是分子的对称性，它对研究分子光谱等问题有极重要的意义.

3) **电子结构** 因为分子中的电子有一个以上的正电中心，因此电子的运动形式比原子中的电子运动要复杂得多.

4) **核的振动和转动问题** 因为分子中有一个以上的原子核，除了它们的质心运动以外，还会有核与核之间的相对运动即振动，以及它们绕质心的转动. 这两种运动对能量都有贡献，形成振动和转动能级.

分子光谱也有其显著的特色.

a) 分子内壳层的电子跃迁和原子情形一样，都在 X 射线和紫外区：$\lambda\sim10^{-1}$—10^{3} Å (124—12.4keV).

b) 分子外壳层电子的跃迁也和原子一样，都在紫外至可见区$\lambda\sim10^{3}$—10^{4} Å (12.4—1.24eV)以及近红外区(10^{5}—$10^{-4}cm^{-1}$).

c) 分子振动谱：原子没有这种谱. 光谱在红外区. $\lambda\sim1$—$10^{2}\mu$ (10^{4}—$10^{2}cm^{-1}$, 1.24—0.0124eV).

d) 转动谱：原子光谱无. 在远红外区 (10^{2}—$10^{3}\mu$) 和微波区 (10^{3}—0.1mm).

7.1 分子结合的分类

从能量的观点来说，孤立的原子能够形成分子是因为由这些原子所组成的分子的能量比一个个孤立原子组成的体系的能量要低，否则就不能形成分子．例如，两个中性的氦原子之间是没有静电吸引的．同时，它们只有封闭的电子壳层，由于 Pauli 原理的限制，两者的电子云不能交叠．因此当它们彼此靠近时，若不改变电子云的分布，则不仅不能降低能量，反而会使能量增高，即有排斥作用，实际上氦分子是不能形成的．可是，两个氢原子的情况就大不一样了．后者具有开放的电子壳层，电子云可以彼此交叠．因此二者的接近可以降低系统的能量，从而形成氢分子．

根据分子的组成原子的带电情形和电子结构影响原子间结合的方式，将分子结合大致分为数类．这样的分类并不严格，一个分子往往有不止一种的结合力．

a) 闭壳层正离子和闭壳层负离子之间的相互作用，例如 Na^+ 和 Cl^-．这引致“离子键”．

b) 闭壳层原子之间的相互作用，例如 He-He；这称为“Van der Waals”力．

c) 一个开壳层离子（一般为正离子）和一个或多个闭壳层离子（一般为负）之间的相互作用．例如，$M^{2+}(X^-)_2$ 式的过渡金属络合物．

d) 两个开壳层中性原子之间的相互作用．例如 H-H，这便是共价键．

我们还可以举出 HF 分子，作为兼有共价键和离子键的例子．H 和 F 都具有开放的电子壳层。

7.2 离子键

首先直观地想象由两个中性原子 A 和 B 形成离子键分子 A^+B^-

的过程. A和B分别失去和获得一个电子成为离子A^+和B^-. 这两个离子的电子壳层都是封闭的. 在由A形成A^+时，需要花费电离能E_I. 而由B形成B^-时，将释放电子亲和能E_A. 这两个能量在A^+和B^-孤立存在(即它们的间距很大)时就有. 因此写作$E(\infty)=E_I+E_A$. 当A^+和B^-靠拢时，库仑吸引越来越大. 但是二者的电子云不容许交叠，因此Pauli原理引起排斥能Ae^{-aR}. A量度该排斥能的大小，a量度排斥作用的范围. 当库仑能$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}$和排斥能$Ae^{-aR}$达到平衡时，作用在$A^+$和$B^-$上的合力为零. 这时二者之间的距离称为平衡间距$R_e$. 最后$A^+$和$B^-$系统的能量$E(R)$表示为，

$$E(R)=Ae^{-aR}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}+E(\infty) \qquad (7.1)$$

图7.1便是Na^+和Cl^-系统的能量随两个离子之间的距离而

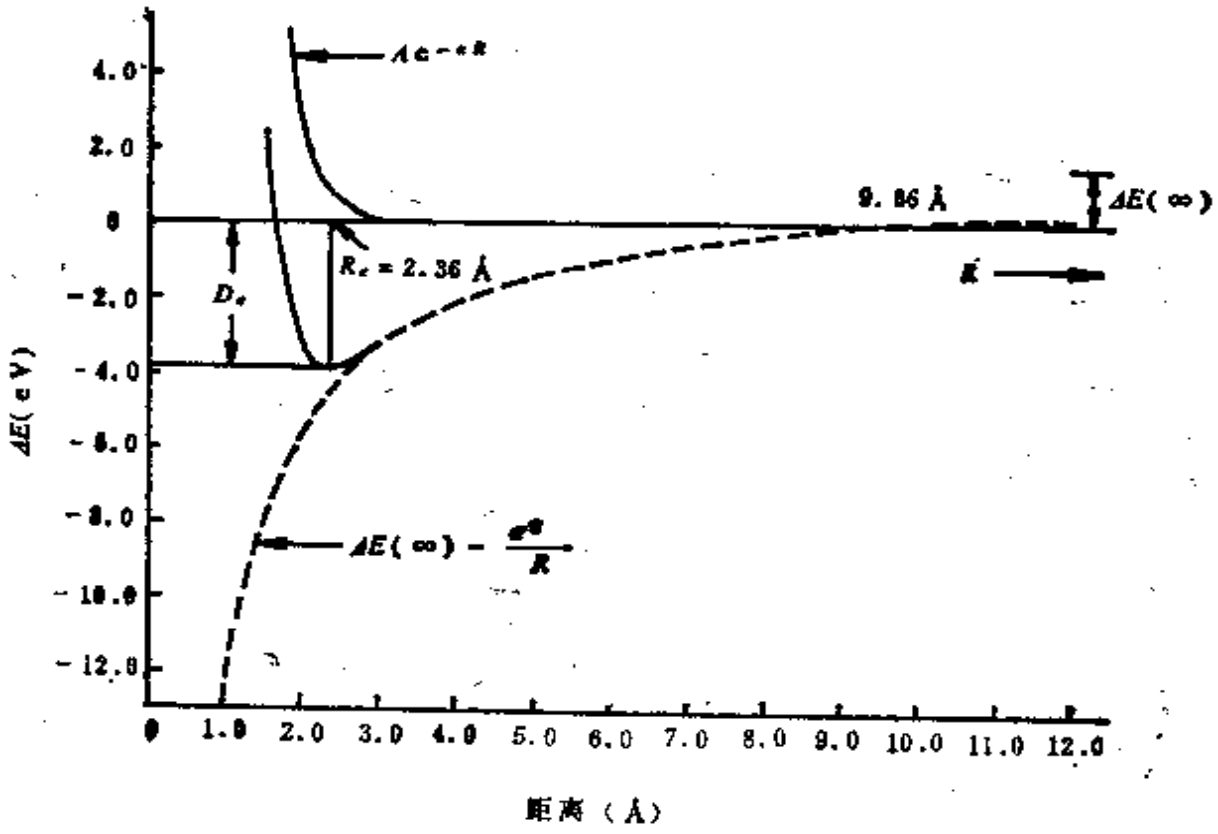


图 7.1

变化的图线.

将式(7.1)对 R 求微商并令其等于零，从而得到平衡间距 R_e，进而求出 A，

$$A=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_e^2}\exp(-aR_e). \tag{7.2}$$

将式(7.2)代入(7.1)，便得到

$$E(R)=\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 aR_e^2}\right)\exp[a(R-R_e)]-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}+E(\infty). \tag{7.3}$$

我们利用可直接测量的物理量来确定常数 a. 对式(7.3)求出关于 R 在 R_e 处的二次微商，由此得到力常数 k_e 的公式中包含 a. 再由分子振动谱得到 k_e. 例如 $k_e(\mathrm{NaCl})=1.086\times10^2\mathrm{J/m^2}$.

$$\left.\frac{\mathrm{d}^2E(R)}{\mathrm{d}R^2}\right|_{R=R_e}=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_e^3}(aR_e-2)=k_e \tag{7.4}$$

式(7.4)中的 R_e 也可以由实验直接测定. 例如 $R_e(\mathrm{NaCl})=2.3609$ Å. 将 k_e 和 R_e 代入式(7.4)便得到 a. 例如 $a(\mathrm{NaCl})=3.47$ Å^{-1}. 利用上述模型，可得 NaCl 的离解能 D_e 为，

$$D_e=-E(R_e)=-A\exp(-aR_e)+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_e}-E(\infty). \tag{7.5}$$

和

$$D_e(\mathrm{NaCl})=-0.744+6.099-1.53=3.73\mathrm{eV}. \tag{7.6}$$

其利用了 $E_I(\mathrm{Na})=5.14\mathrm{eV}$ 和 $E_A(\mathrm{Cl})=3.61\mathrm{eV}$. 由这种简单模型得到的值和热力学的值相差仅 8%. 碱金属的电离势较低，而卤族元素的亲和势较大，因此由这些正负离子形成的分子基本上是离子键.

7.3 Van der Waals 相互作用

惰性气体原子具有球对称的电子分布. 如果这种分布是刚性的，那末中性原子的外部势场为零，惰性气体就不能凝聚为分

子，但这和实验有抵触.

为了解释实验，可作如下的经典设想. 这种原子的时间平均电矩的确为零. 但是，电子围绕核运动，即使在基态，在任一时刻多半有一个瞬时偶极矩. 令原子 1 上的瞬时偶极矩为 $\boldsymbol{P}_1$，$\boldsymbol{P}_1$ 在原子 2 的中心处(离原子 1 的中心 R)产生一个电场 $E = 2P_1/R^3$. E 又在原子 2 上诱生一个偶极矩，$\boldsymbol{P}_2 = \alpha E = 2\alpha P_1/R^3$. 这里 α 是极化率. 这两个瞬时偶极矩的相互作用能是，

$$E_{\mathrm{w}} = \frac{\boldsymbol{P}_1 \cdot \boldsymbol{P}_2}{R^3} - \frac{3(\boldsymbol{P}_1 \cdot \boldsymbol{R})(\boldsymbol{P}_2 \cdot \boldsymbol{R})}{R^5}. \tag{7.7}$$

在 Van der Waals 相互作用中诱生偶极矩是互相平行的，因此近似地有，

$$E_{\mathrm{w}} \approx -\frac{2P_1P_2}{R^3} = -\frac{4\alpha P_1^2}{R^6}. \tag{7.8}$$

可见，瞬时偶极矩将产生吸引势，并且正比于原子间距的负 6 次方：

$$E_{\mathrm{w}}(R) = -\frac{C}{R^6}. \tag{7.9}$$

另一方面，Pauli 原理引起的排斥能和离子晶体中所说的一样. 但是我们采取所谓 Born 型排斥势，则得到体系的总能量为，

$$E(R) = BR^{-12} - CR^{-6} \tag{7.10}$$

对于 He 分子，$B = 837\mathrm{eV}\,\text{Å}^{12}$，$C = 0.817\mathrm{eV}\,\text{Å}^6$，于是平衡间距 $R_e = 2.98\,\text{Å}$，能量最小值为 $0.68 \times 10^{-3}\mathrm{eV}$. 但是该分子在室温下的振动能约为，

$$E_{\mathrm{vib}} \approx R_gT = 0.026\mathrm{eV} > E(R_e). \tag{7.11}$$

因此在室温下不存在 He_2 分子. 如果进一步考虑到零点能的话，可以得到即使在很低的温度下 He_2 分子也不能形成的结论.

7.4 分子轨道理论简介(MO)

首先从同核双原子分子出发进行讨论. 两个相同的开壳层原

子何以能结合成为分子的问题，在经典理论的框架内是难以回答的. 这里必须将眼光转向量子力学的处理方法. 分子轨道理论(MO)是一种相当直观而流行的处理方法.

MO法实际上类似于 H_2^+ 的处理. 它一开始就将分子看成一个整体，认为一个单电子在核和其它电子的有效势场中运动. 同时，非常自然地取组成原子A和B的波函数 ψ_A 和 ψ_B 的线性组合作为分子的单电子轨道. 当电子接近A原子时主要遵循轨道 ψ_A，在接近B原子时，主要遵循轨道 ψ_B. 在中间情形，则同时受A和B原子的影响.

1) H_2^+ 分子

氢分子离子 H_2^+ 的分子轨道是，

$$\Psi_g = \frac{1}{\sqrt{2(1+s)}}(\Psi_A + \Psi_B), \tag{7.12a}$$

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2(1-s)}}(\Psi_A - \Psi_B). \tag{7.12b}$$

这两个态对应的能量是，

$$E_g = \frac{\langle a|H|a\rangle + \langle b|H|a\rangle}{1+s}, \tag{7.13a}$$

$$E_A = \frac{\langle b|H|b\rangle + \langle a|H|b\rangle}{1-s}. \tag{7.13b}$$

Ψ_A 和 Ψ_B 分别是原子A和B的1s轨道. $\langle a|H|a\rangle = \langle b|H|b\rangle = \alpha < 0$，库仑积分；$\langle b|H|a\rangle = \langle a|H|b\rangle = -\beta < 0$，交换积分，也称共振积分. $s \equiv \langle a|b\rangle$ 交叠积分. 一般为了讨论方便，首先略去s.

α 是孤立原子的能量，β 是结合为分子后轨道能量的改变. 显然 Ψ_g 态的能量比孤立原子相应态的能量下降 β. 而 Ψ_A 态的能量却上升了 β. 于是 H_2^+ 中的电子处在 Ψ_g 轨道才比孤立原子系统的能量低β，这样才是稳定的. 所以Ψ_g称为成键态(轨道). Ψ_A 称为反键态(轨道). 图7.2表示了两个1s原子轨道形成的分子轨道和一个电子占据分子轨道的情形.

将此结果推广到异核双原子分子，便得到图 7.3. 这时一般有 $\langle a|H|a\rangle \neq \langle b|H|b\rangle$. 由图可见，$|\alpha_A - \alpha_B|$ 愈大，稳定能愈小.

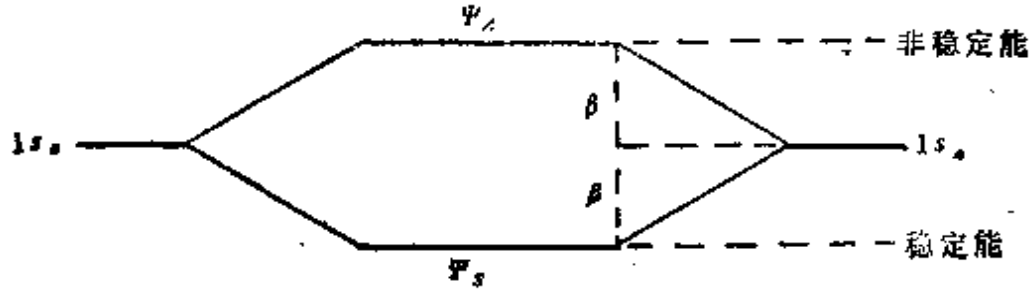


图 7.2

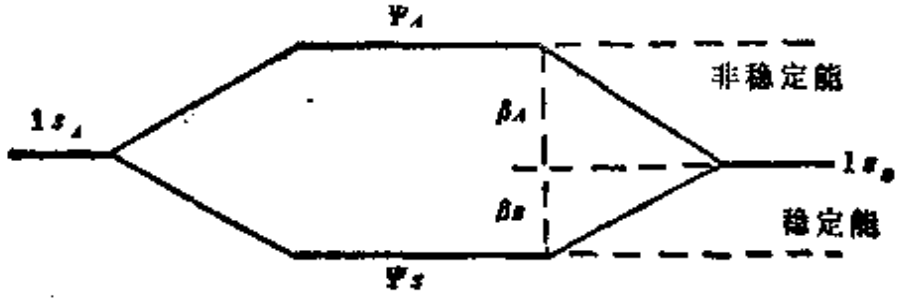


图 7.3

上面的结果还可以推广到其它轨道之间的组合：

$$\left.\begin{array}{ll} \dfrac{1}{\sqrt{2}}(1s_A+1s_B), & \dfrac{1}{\sqrt{2}}(1s_A-1s_B) \\ \dfrac{1}{\sqrt{2}}(2s_A+2s_B), & \dfrac{1}{\sqrt{2}}(2s_A-2s_B) \\ \dfrac{1}{\sqrt{2}}(2p_A+2p_B), & \dfrac{1}{\sqrt{2}}(2p_A-2p_B) \\ \vdots & \vdots \end{array}\right\} \qquad (7.14)$$

甚至还可以推广到不同轨道之间的组合.

但是这种组合远非漫无限制，它们应当满足若干要求：

a) 波函数之间要有最大的重叠. 这直接影响β的值，β的大小决定了分子的稳定性；

b) 两个轨道的对称性匹配. 见图 7.4(a)，若以 z 的方向作为原子间接近的方向，则当 s 轨道和 p_z 接近时，s 轨道与 p_z 轨道的正负两部分交叠，而 s 轨道具有全对称性，因此积分为零.

然而，当 s 轨道从 z 方向和 p_z 轨道接近时，无论它和 p_z 的正或负部分重叠(见图7.4(b))，积分总是不等于零，因此能形成分子轨道. p_z 和 p_x 的对称性也是匹配的(见图 7.4(c)).

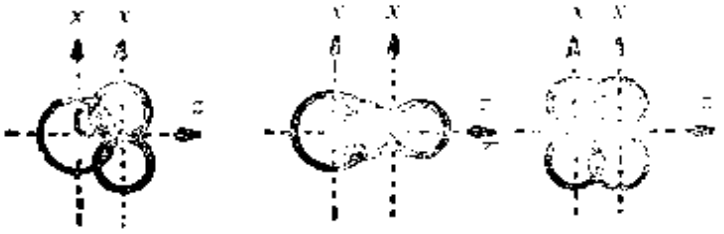


图 7.4

c) 组成分子轨道的两个原子轨道的能量应当接近. 参见对异核分子的讨论(图 7.3).

2) 由 s 和 p 轨道组成的分子轨道

图 7.5 表示两个原子由孤立逐渐接近直至"重合"时电子轨道

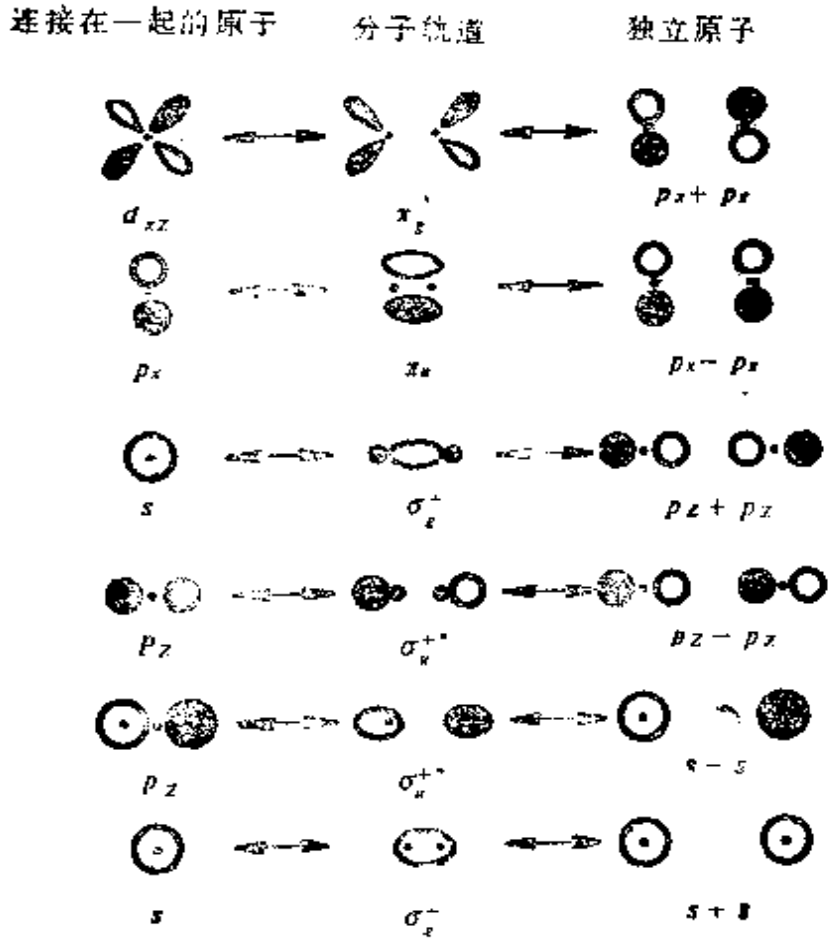


图 7.5

的演化过程. 图的右方表示孤立原子的轨道($R=\infty$)，左方是"联合原子"轨道 ($R=0$)，中间是分子轨道. 分子轨道以轨道的节平面(经过分子轴的平面，在该平面上波函数为零)的数目为依据，分类命名. 两个 s 轨道组成的成键和反键轨道都没有节平面，称为 σ 轨道. 而反键轨道记作 σ^*，以区别于成键轨道 σ. σ轨道对应联合原子中的 s 态，σ^* 则对应 p 态. $p_z \mp p_z$ 形成的轨道有一个节平面，称为 π 轨道：即 π 和 π^*. $p_y \mp p_y$形成的 π 轨道和两个 p_z 轨道形成的 π 轨道能量相等，因此 π 和 π^* 都是二重简并的. π 和 π^* 分别对应于联合原子的 $p_z(p_y)$ 轨道和 d 轨道. 两个 p_z 轨道形成的分子轨道也没有节平面，因此得到 σ 和 σ^*. 它们分别对应联合原子的 s 和 p 轨道. 依此类推，有两个节平面的轨道称为 δ 轨道，有三个节平面的是 φ 轨道等等. 总之，将原子轨道的英文字母改成相应的希腊字母就是分子轨道. 但是和原子轨道相比，分子轨道自有其特点：除 σ 轨道以外，其它轨道都是二重简并的. 实际上，σ，π，δ 等等都指明了分子中电子的轨道角动量量子数. 在分子中分子轴是固有的特殊方向，角动量的投影是确定的，并且有正负. 分子轨道的角动量量子数 λ 取轨道角动量的投影的绝对值 $\lambda=|m_l|$. 除 $m_l=0$ 以外，λ 均对应两个 m_l 的值. 综上所述，得到如下的对应关系：

$$\left.\begin{array}{ll} \lambda(\text{节平面数}) = & 0\ 1\ 2\ 3\cdots \\ \text{分子轨道} & \sigma\ \pi\ \delta\ \varphi\cdots \end{array}\right\} \tag{7.15}$$

分子轨道确定后，还需知道它们能量高低的次序. 为此利用原子($R=\infty$)—分子($R=R_e$)—联合原子($R=0$)相关图(图7.6). 该图定性、直观地告诉我们有关相对能量与原子间距之间关系的信息. 三种轨道之间的对应以下列特性为基础：

a) 具有给定 λ 值的分子轨道必定具有和 λ 相等的 $|m_l|$ 的原子轨道相联系；

b) 当 R 由零趋于∞时，波函数的宇称(即奇(u)偶(g)性)不变.

c) 对称性相同的轨道，当 $R=0\rightarrow R=\infty$，能量不交叉.

例如，$s+s$ 形成 σ 轨道，与联合原子的 s 轨道相对应．三种情形 ($R=\infty, R=R_e, R=0$) 下的角动量投影 ($|\lambda|$ 和 $|m_l|$) 都等于零，并且都具有反演对称性，分子轨道写作 σ_g．σ_g 不能和另一 σ_g 相交．$s-s$ 是反对称的，组成的分子轨道 σ^* 也是反对称的(见图 7.5)并且 $\lambda=0$，于是记作 σ_u．联合原子轨道为 p_σ，其 $m_l=0$．

图 7.6 仅仅表示了由 $1s$ 和 $2p$ 原子轨道组成分子轨道以及联

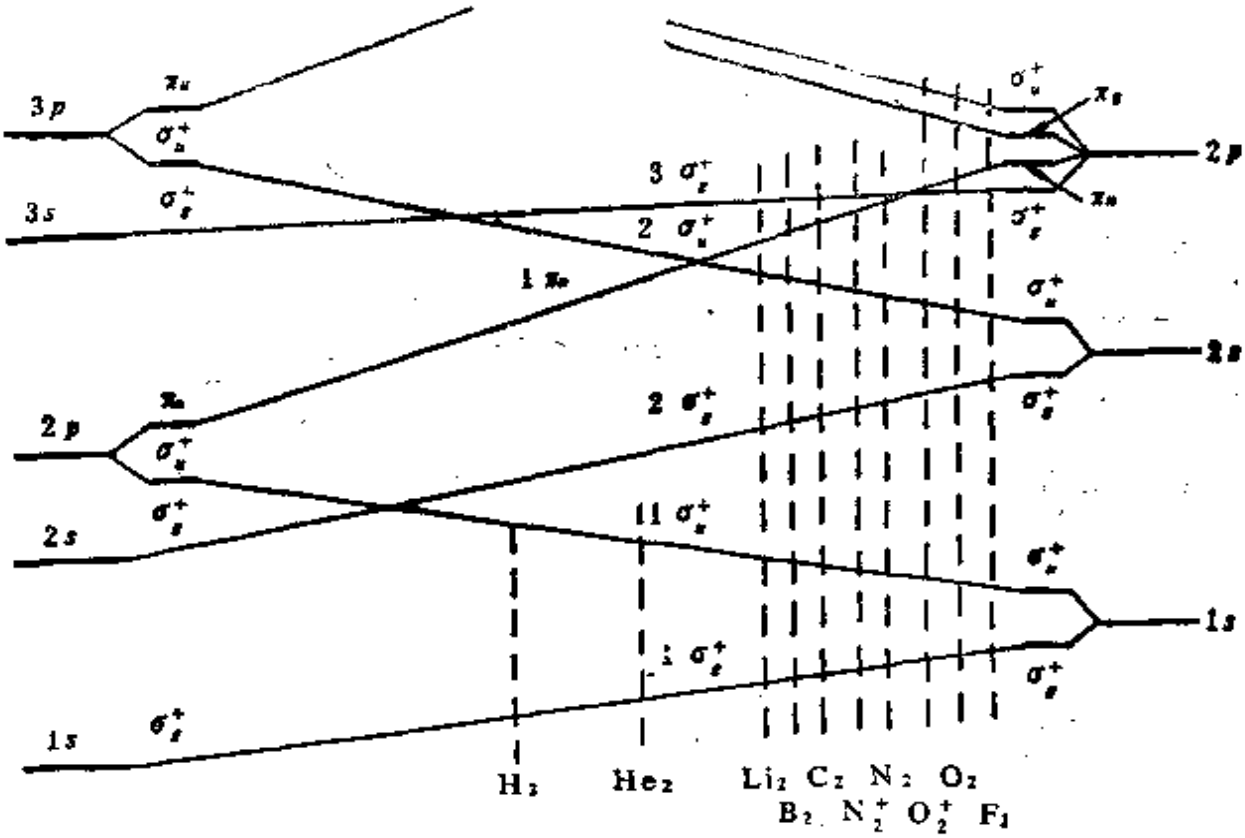


图 7.6

合原子轨道的相关图．图中还以虚线标示了若干双原子分子的大致位置，不过这仅仅为了确定有关双原子分子的能级次序，而不代表任何定量意义．由图可见，因 $2p\sigma_g{}^{+(1)}$ 与 $2p\pi_u$ 交叉并且根据虚线的指示，得到两个能级次序图．它们的差别在于 $3\sigma_g^+$ 和 π_u 的次序互相颠倒．见图 7.7．对于 O_2 和 F_2，$1\pi_u$ 的能量比 $3\sigma_g^+$ 高，对于 Li–N_2 正好相反，$1\pi_u$ 的能量低于 $3\sigma_g^+$．

(1) $\sigma_g{}^+$ 中的+号表示，对经过核连线的平面反映后轨道角动量的投影不变号．对于π轨道，经过这种对称操作之后，角动量投影是要变号的．

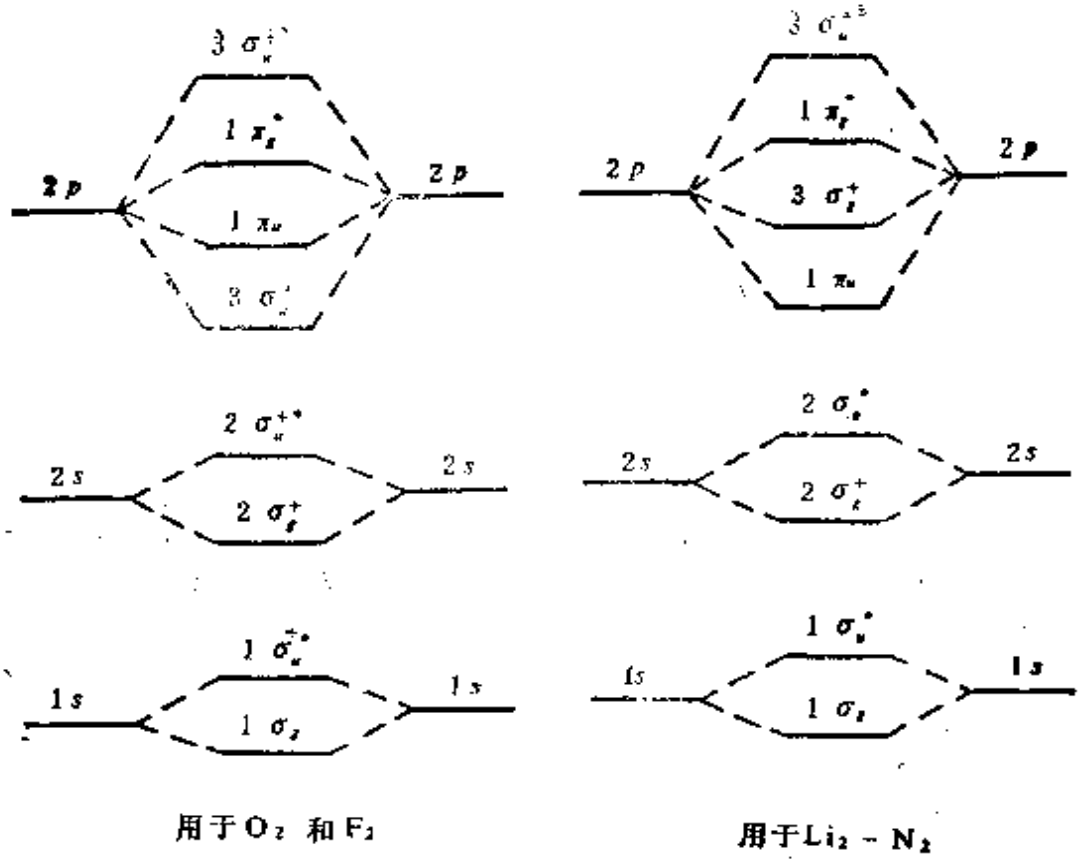


图 7.7

3) 同核双原子分子的壳层构造

能级和能级次序决定后，进行单电子填充，直至给定分子的全部电子填完为止. 填充时首先考虑 Pauli 原理，其次使系统能量最小(包括满足 Hund 定则). 例如，两个 s 轨道形成的 σ 和 σ^* 轨道，首先填充 σ 轨道，这就是 H_2^+ (图 7.8(a)). 其次，σ轨

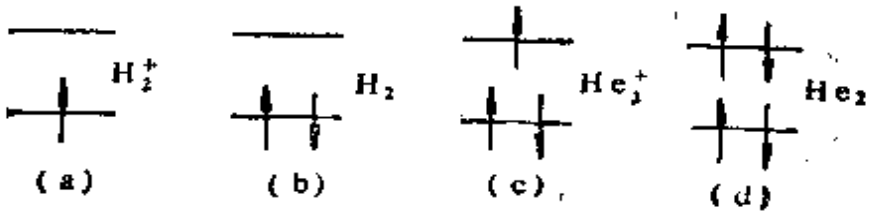


图 7.8

道还可以填入一个电子，这就是 H_2 分子. H_2 的结合能是H_2^+的2倍. 至此，σ 轨道已经填充完毕. 第三个电子必须填入 σ^* 轨道，这便是 He_2^+，结合能是 β (图 7.8(c)). 图 7.8(d) 是 He_2 分子的电子结构，但结合能为零，实际不能形成. 这样两个能级

都已填满．最后将成键态中的电子数减去反键态中的电子数，便得到基态组态的净成键电子数．根据共价键的定义，成键态中应有两个电子占据，将净成键电子数除以2，便得到键级．例如 H_2^+ 的键级为 1/2，H_2 为 1，He_2^+ 为 1/2，He_2 为 0．表 7.1 列出了同核双原子分子 H_2–Ne_2 的基态组态，键级，键长(Re)和离解能．

表 7.1

分子	预期	观测		
	电子组态	键级	键长(Re) Å	离解能(D_e) kJ/mol	eV
H_2^+	$(1\sigma_g^+)^1$	1/2	1.06	260	2.696
H_2	$(1\sigma_g^+)^2$	1	0.74	431	4.47
He_2^+	$(1\sigma_g^+)^2(1\sigma_u^+)^1$	1/2	1.08	~250	~2.6
He_2	$(1\sigma_g^+)^2(1\sigma_u^+)^2$	0	—	—	—
Li_2	$[He_2](2\sigma_g^+)^2$	1	2.672	111	1.15
Be_2	$[He_2](2\sigma_g^+)^2(2\sigma_u^+)^2$	0	—	—	—
B_2	$[He_2](2\sigma_g^+)^2(2\sigma_u^+)^1(1\pi_u)^2(3\sigma_g^+)^1$	2	1.589	290	3.0
C_2^+	$[Be_2](1\pi_u)^1$	$1\frac{1}{2}$	—	544	5.64
C_2	$[Be_2](1\pi_u)^4$	2	1.3117	628	6.51
N_2^+	$[Be_2](1\pi_u)^4(3\sigma_g^+)^1$	$2\frac{1}{2}$	1.116	854	8.88
N_2	$[Be_2](1\pi_u)^4(3\sigma_g^+)^2$	3	1.0976	941	9.77
O_2^+	$[Be_2](3\sigma_g^+)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^1$	$2\frac{1}{2}$	1.1227	653	6.77
O_2	$[Be_2](3\sigma_g^+)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2$	2	1.2074	494	5.12
F_2	$[Be_2](3\sigma_g^+)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^4$	1	1.418	150	1.56
Ne_2	$[Be_2](3\sigma_g^+)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^4(3\sigma_g^+)^2$	0	—	—	—

由表 7.1 可以得出有关同核双原子分子的行为的某些定性结论．

a) 有三个体系 (He_2, Be_2, Ne_2) 在基态无键，不能形成分子．

b) 激发组态 $(1s\sigma)^2(1s\sigma)^1(2s\sigma)^1$ 的键级为1，其能量比孤立的基态氦原子 $He(1s^2)$ 加一个激发态的 $He(1s2s)$ 低(见图 7.9)．

c) H_2^+ 和 He_2^+ 的键级均为1/2，都是1σ态．二者的离解能非常接近(见表 7.1)．

d) 对于第二周期的双原子分子，一般预期键强次序为：三键＞双键＞单键．比较 B_2,C_2,N_2,O_2,F_2，这个结论是正确的．$D_e(N_2)>D_e(N_2^+)$ 是因为后者移走了一个成键电子．而 $D_e(O_2)<D_e(O_2^+)$ 是因为后者少了一个反键电子．

e) Be 的电子组态与预期有异，是因为 $2\sigma_g^+$，$1\pi_u$ 和 $3\sigma_g^+$ 三个轨道非常接近，自旋成对能大于将另一个电子填入 $2\sigma_u^+$ 或 $1\pi_u$ 轨道所获得的能量．自旋成对能是将两个电子纳入同一轨道所需的能量，主要是电子的库仑排斥能．

这里还需特别提一下激发组态 $(1s\sigma)^2(1s\sigma)^1(2s\sigma)^1$，它是由一个基态氦原子和一个激发态氦原子形成的，其能量比两个基态氦原子的能量要高(见图 7.9)．但是激发组态的势能曲线出现一个明显的极小值，也就是说能形成分子．可是它的基态的势能曲线却没有这样的极小值，也就说不能形成分子．人们把刚才所说

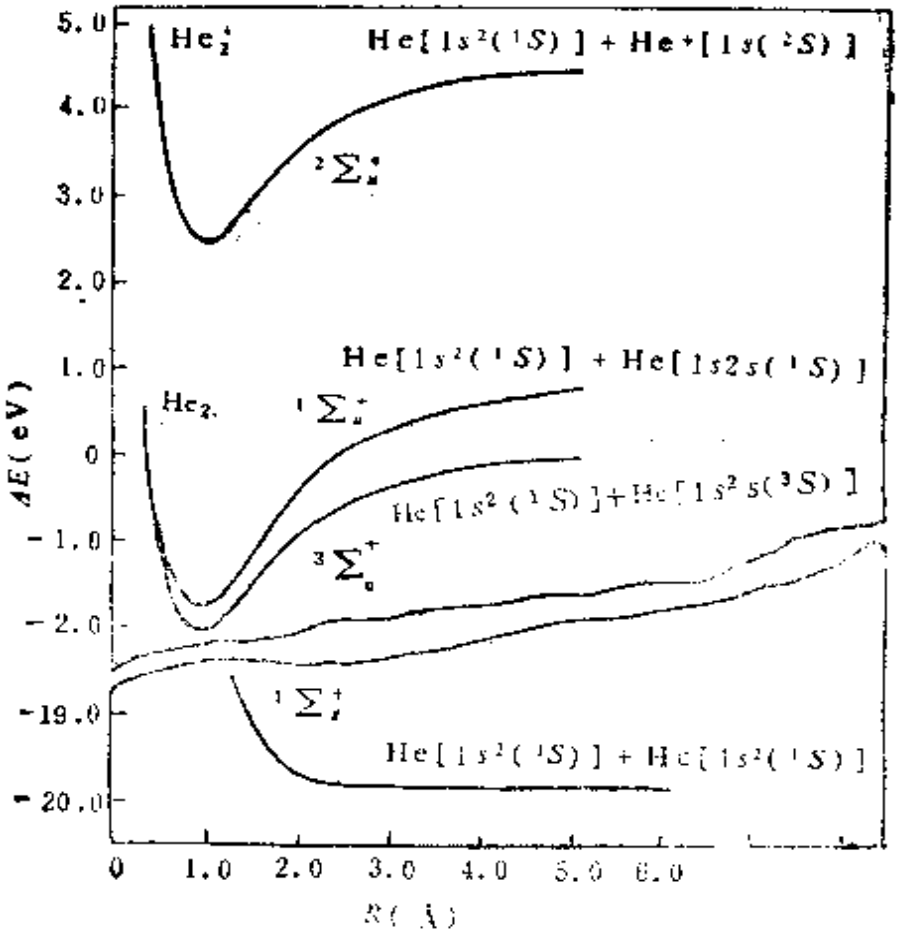


图 7.9

的这种只能在激发组态中形成的分子称为准分子 (excimer).

利用准分子制成的激光器有其独特的优越性. 当准分子退激发到基态时，立即离解为两个迅速分开的原子，因此不会产生能级堵塞现象.

4) 分子态的确定和表示

在确定分子的电子态或光谱项时，还要知道自旋状态. 根据表 7.1，H_2,He_2,Li_2,Be_2,N_2, F_2, Ne_2 都是单态，因为它们的自旋都是配对的. 而H_2^+,He_2^+和 O_2^+ 是二重态. O_2 在填充 $1\pi_g$ 时，为了使自旋平行，最后两个电子分别填充在 $M=+1$ 和 -1 的态上. 因此是 3 重态. 关于 B_2 的电子组态看来还有意见分歧.

同核双原子分子态的轨道角动量的决定和多电子原子相仿，不过前者是各个电子的磁量子数 m_{l_i} 的代数和的绝对值 Λ,

$$\Lambda=|M|=\left|\sum_i m_{l_i}\right| \tag{7.16}$$

光谱项的符号记作 $^{2S+1}\Lambda$. $2S+1$ 仍代表谱项的重数. 谱项的名称如下,

$$\begin{array}{lcccccc} \Lambda= & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & \cdots \\ \text{名称} & \Sigma & \Pi & \Delta & \Phi & \Gamma & \cdots \end{array} \tag{7.17}$$

分子的谱项往往还要表示前文说的反演和反映对称性：即波函数的宇称以及关于通过核联线的平面的反映对称性. 若波函数是偶宇称，则采用脚标 g，若是奇的，则标以 u. 至于刚才提及的反映对称和反对称则以 $+$、$-$ 号区别. 不过，这都用在 Σ 态. 大多数同核双原子分子的基态都是 $^1\Sigma_g^+$. 但是 O_2 却是少有的例外. 如前所述，O_2 的最后两个电子分别填在 $1\pi_g^*$ 的 $m_l=+1$ 和 -1 的两个轨道上，并且自旋平行 $S=1$，$\Lambda=0$. 是 $^3\Sigma$ 态. 因有两个电子在g轨道上,因此总的宇称仍然是偶的. 但是经过上述的平面反映可以使 m_l 变号. O_2 分子的波函数是由 $(2p\pi_g^*)_{+1}$ 和 $(2p\pi_g^*)_{-1}$ 组成，在反映后相当于两个电子交换位置. 对于 3 重态，空间波函数必定是反对称的，电子交换位置使波函数反号. 因此 O_2 基态光谱项是 $^3\Sigma_g^-$. O_2^+ 只有一个电子在 $1\pi_g^*$ 轨道上. 仍

然是 g 宇称，光谱项为 $^2\Pi_g$.

分子光谱项的总角动量记作 Ω，

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma| \tag{7.18}$$

其中，

$$\Sigma = S, S-1, \cdots, -S \tag{7.19}$$

是自旋的投影. 在原子光谱中 $^{2S+1}L_J$，表示谱项是 $2S+1$ 重的. 但是当 $L<S$ 时，重数实际上不等于 $2S+1$，而是 $2L+1$，因为 J 不能取负值. 在分子光谱中，表示总角动量的下标不是 Ω 而是 $\Lambda+\Sigma$，可正可负. 例如原子中的 $^4P_{5/2,3/2,1/2}$ 实际是三重的. 但分子中的 $^4\Pi$ 却有 4 个能级 $^4\Pi_{5/2,3/2,1/2,-1/2}$.

5) 异核双原子分子

对同核双原子分子的 MO 处理方法在作某些很容易理解的修改以后可推广到异核双原子分子.

异核双原子分子 AB 的分子轨道图如图7.10所示，电负性大的原子的能级能量低一些. 更为普遍的情形，组成原子间的轨道数目并不相等，例如 HA 型式的. HF 是其中一例. H1s 轨道的能量仅仅与F2p 轨道能量相近，而和F的其它轨道非常悬殊，不能成键. 其次 s 轨道和 p_x，p_y 对称性不匹配，因此H1s只能和F2p_z 成键. F原子的其余轨道都成为不成键的孤对电子(如图 7.11 所示).

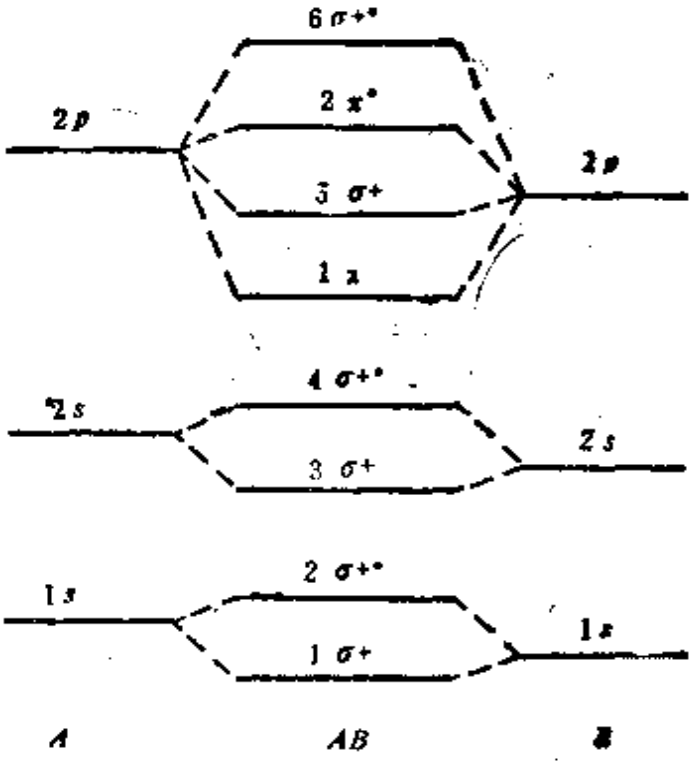


图 7.10

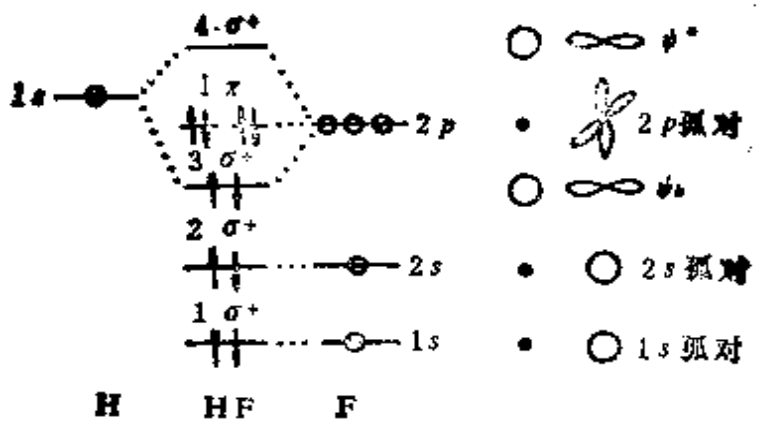


图 7.11

表 7.2 列出了若干异核双原子分子的基态电子组态和谱项符号.

表 7.2

分子	电子数	谱项	组态	键(kJ/Mol)	能(eV)
HLi	4	$^1\Sigma^+$	$K(2\sigma)^2$	240	2.40
HBe	5	$^2\Sigma^+$	$K(2\sigma)^2(3\sigma)^1$	220	2.28
HC	7	$^2\Pi$	$K(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^1$	330	3.42
HN	8	$^3\Sigma^-$	$K(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^2$	360	3.77
HO	9	$^2\Pi$	$K(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^3$	448	4.65
HF	10	$^1\Sigma^+$	$K(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4$	561	5.82
BeO	12	$^1\Sigma^+$	$KK(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4$	519	5.38
BN	12	$^1\Sigma^+$	$KK(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4$	380	3.94
CN	13	$^2\Sigma^+$	$KK(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^1$	787	8.16
BeF	13	$^2\Sigma^+$	$KK(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^1$	380	3.94
CO	14	$^1\Sigma^+$	$KK(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2$	1070	11.1
NO	15	$^2\Pi$	$KK(3\sigma)^2(4\sigma)^2(5\sigma)^2(1\pi)^4(2\pi)^1$	678	7.03

7.5 双原子分子的振动与转动，绝热近似

在考虑分子系统的能量时，很容易想像Hamiltonian应当包含以下几项，

$$H=\sum_a \frac{P_a^2}{2M_a}+\sum_i \frac{p_i^2}{2m_i}+V(Q_a,\ q_i). \tag{7.20}$$

其中第一、二项是核和电子的动能，Q_a，q_i 是核和电子的一组坐标. 而

$$V(Q_\alpha, q_i) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left[\sum_{i>j}\frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\alpha>\beta}\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{i,\alpha}\frac{Ze^2}{r_{i\alpha}}\right], \quad (7.21)$$

等式右端第一、二和三项分别代表电子-电子，核-核以及核-电子相互作用.

公式 (7.20) 包括核和电子二者的坐标，求解是困难的. 于是，首先企图将核坐标和电子坐标分开，这样可使问题大大简化. Born-Oppenheimer 近似，即绝热近似的意义就在于此. 该近似的基本根据是核质量M比电子质量m大得多. 从而电子的速度比核的速度大得多. 因此在每个瞬间来考察电子的运动时，可以认为核处在定态中，其动能可以略去；并且核的速度和速度的改变对电子的影响不明显.

为叙述方便，将 Born-Oppenheimer 近似，即绝热近似的推演分为 5 个步骤：

1) 假定核被钳制在某固定位置 Q'_α，于是核动能项 $\sum_\alpha \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} = 0$.

2) 求解在假设 1) 之下的 Schrödinger 方程，

$$\left[\sum_i \frac{p_i^2}{2m} + V(Q'_\alpha, q_i)\right]\Psi(Q'_\alpha, q_i) = E'(Q'_\alpha)\Psi(Q'_\alpha, q_i) \quad (7.22)$$

公式 (7.22) 中的 Q'_α 是一个固定的值. 波函数 $\Psi(Q'_\alpha, q_i)$ 是以 Q'_α 作为参量的电子波函数，而 $E'(Q'_\alpha)$ 是对应于钳制位置 Q'_α 的电子本征能量. 当核取其它一系列位置 Q''_α, Q'''_α, … 时，将得到一系列 $V(Q''_\alpha, q_i)$, $V(Q'''_\alpha, q_i)$, …，于是解得一系列本征函数 $\Psi(Q''_\alpha, q_i)$, $\Psi(Q'''_\alpha, q_i)$, …，以及相应的本征能量 $E(Q''_\alpha)$, $E(Q'''_\alpha)$, … 因此在原则上可能对足够多的固定核位置进行重复计算，以确定波函数 Ψ 和能量 E' 对 Q_α 的依赖关系.

3) 假定，

$$\Psi(Q_\alpha, q_i) = \psi(Q_\alpha, q_i)\upsilon(Q_\alpha) \quad (7.23)$$

$\upsilon(Q_\alpha)$ 称为振动波函数，现在还是未知的. 它仅仅依赖核坐标.

4) 将式(7.23)代入式(7.20)，

$$\left[\sum_{\alpha}\frac{P_{\alpha}^{2}}{2M_{\alpha}}+\sum_{i}\frac{\hat{f}_{i}^{2}}{2m}+V(Q_{\alpha},\ q_{i})\right]\psi(Q_{\alpha},\ q_{i})\upsilon(Q_{\alpha})$$

$$=E\psi(Q_{\alpha},\ q_{i})\upsilon(Q_{\alpha}) \tag{7.24}$$

5) 假定，

$$\frac{P_{\alpha}^{2}}{2M_{\alpha}}\psi(Q_{\alpha},\ q_{i})\upsilon(Q_{\alpha})$$

$$=-\frac{\hbar^{2}}{2M_{\alpha}}\nabla_{\alpha}^{2}[\psi(Q_{\alpha},\ q_{i})\upsilon(Q_{\alpha})]$$

$$\approx-\frac{\hbar^{2}}{2M_{\alpha}}\psi(Q_{\alpha},\ q_{i})\nabla_{\alpha}^{2}\upsilon(Q_{\alpha})\qquad\text{(关键一步!)}$$

$$=\psi(Q_{\alpha},\ q_{i})\frac{P_{\alpha}}{2M_{\alpha}}\upsilon(Q_{\alpha}) \tag{7.25}$$

公式(7.25)中的近似号是绝热近似的核心．它表明电子的速度比核的速度高得多，电子波函数对核的位置和动量的变化相当不敏感，对核的运动来得及进行准静态调整．最后得到：

$$\psi(Q_{\alpha},\ q_{i})\frac{P_{\alpha}^{2}}{2M_{\alpha}}\upsilon(Q_{\alpha})+\left[\sum_{i}\frac{p_{i}^{2}}{2m_{i}}+V(Q_{\alpha},\ q_{i})\right]\psi(Q_{\alpha},\ q_{i})\upsilon(Q_{\alpha})$$

$$=E\psi(Q_{\alpha},\ q_{i})\upsilon(Q_{\alpha}). \tag{7.26}$$

公式中右端第二项等于 $E'(Q_{\alpha})\psi(Q_{\alpha},\ q_{i})\upsilon(Q_{\alpha})$，约去等式两端的 $\psi(Q_{\alpha},\ q_{i})$，得到，

$$\left[\sum_{\alpha}\frac{P_{\alpha}^{2}}{2M_{\alpha}}+E'(Q_{\alpha})\right]\upsilon(Q_{\alpha})=E\upsilon(Q_{\alpha}). \tag{7.27}$$

其中已不包含电子的坐标 q_{i}，看起来 $\upsilon(Q_{\alpha})$ 独立于电子的运动，实际上，电子对核运动的影响是通过类似于势能作用的 $E'(Q_{\alpha})$ 来体现的．这样，就达到了核坐标和电子坐标分离的目的．目前的任务是来求解式(7.27)，并且要给 $E'(Q_{\alpha})$ 一个适当的形式．

将公式(7.27)应用于双原子分子，这时 α 包括两组坐标．$\upsilon(Q_{\alpha})$ 进一步分解为 $\upsilon=\varphi_{t}\varphi_{r,v}$．$\varphi_{t}$ 表示系统的平动，$\varphi_{r,v}$ 表示系统的振动和转动．从而得到两个方程：

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2M}\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2}+\frac{\partial^2}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2}{\partial Z^2}\right)\varphi_t = E_t\varphi_t. \tag{7.28}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\varphi_{r,v}+V(x,\ y,\ z)\varphi_{r,v}=E_{r,v}\varphi_{r,v}.$$

(7.29)

其中 $M=M_\alpha+M_\beta$，X，Y，Z 是质心坐标．μ 是折合质量，$x=Q_{\alpha_1}-Q_{\beta_1}$，$y=Q_{\alpha_2}-Q_{\beta_2}$．$z=Q_{\alpha_3}-Q_{\beta_3}$；$V(x,y,z)=E'$．平动能 E_t 是连续谱，这里不予考虑．下面主要求解 $\varphi_{r,v}$，也就是核的转动和振动所引起的能态．

利用球坐标，

$$\varphi_{r,v}=R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi). \tag{7.30}$$

代入方程(7.29)，

$$\frac{1}{\Phi}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}=-m^2 \tag{7.31}$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)-\frac{m^2}{\sin\theta}\Theta+J(J+1)\Theta=0 \tag{7.32}$$

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)-J(J+1)R+\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}[E_{r,v}-V(r)]R=0 \tag{7.33}$$

方程(7.31)和(7.32)同氢电子情形完全相同，不过是将 l 换成了 J．对每个 J 有 $2J+1$ 个 m 值．对于径向方程(7.33)，我们可将 $V(r)$ 在平衡位置附近展开：

$$V(r)=V(r_e)+\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}(r-r_e)+\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2V}{\mathrm{d}r^2}(r-r_e)^2+\cdots \tag{7.34}$$

令 $V(r_e)=0$，并取至平方项．在平衡位置 r_e 分子不受力，即

$$\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}\right)_e=0.$$

因此，

$$V(r)=\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2V}{\mathrm{d}r^2}(r-r_e)^2=\frac{1}{2}k(r-r_e)^2 \tag{7.35}$$

其中 k 是力常数，r_e 是平衡位置．将式(7.35)代入式(7.33)．得到一个典型的简谐振子方程．最后解得，

$$E_{v,J}=\left(v+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega+B'J(J+1)-DJ^2(J+1)^2. \tag{7.36}$$

其中 $\omega=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$，$B'=\frac{\hbar^2}{2I}=\frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2}$，

$D=\hbar^2/8\pi\omega^2 I=B'^2/2\pi\omega^2 I$.

如果取非谐势(Morse 势)，

$$V=D_e(1-e^{-\beta(r-r_e)})^2, \tag{7.37}$$

则能量 $E_{v,J}$ 为，

$$E_{v,J}=\left(v+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_e-\left(v+\frac{1}{2}\right)^2\hbar\omega_e x_e+B_e'J(J+1)$$
$$-DJ^2(J+1)-\alpha_e(v+1)J(J+1), \tag{7.38}$$

其中，

$$\omega_e=\frac{\beta}{\pi}\sqrt{\frac{D_e}{2\mu}},\quad x_e=\frac{\hbar\omega_e}{4D_e},$$
$$B_e'=\frac{\hbar^2}{2I}=\frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2},\quad D=\frac{\hbar^4}{8\pi^2\omega_e^2\mu^3 r_e^6}, \tag{7.39}$$
$$\alpha_e=\frac{3\pi\hbar^3\omega_e}{2\mu r_e^2 D_e}\left(\frac{1}{\beta r_e}-\frac{1}{\beta^2 r_e^2}\right).$$

式(7.38)中 α_e 项表示振动与转动的耦合，一般略去.

对解的若干讨论：

a) 在谐振情形下，波函数是厄米多项式．有确定的宇称．v 为偶数时，宇称为偶，v 为奇时，宇称为奇.

b) 转动部分的波函数 φ_r 与氢原子的角向波函数完全一样，以 J 标记，简并度为 $2J+1$．宇称为 $(-1)^J$.

c) 于是核运动的空间部分是，

$$v(Q_e)=\varphi_v\varphi_r\varphi_e, \tag{7.40}$$

如果考虑到核自旋，则有，

$$v(Q_a)\varphi_I = \varphi_t\varphi_r\varphi_v\varphi_I \tag{7.41}$$

d) 为了描写分子中的电子的运动，还需加入电子波函数φ_e. 因此总的分子波函数为，

$$\Psi = \varphi_e\varphi_t\varphi_r\varphi_v\varphi_I. \tag{7.42}$$

下面我们分别考察双原子分子的转动和振动运动的能级和光谱.

7.6 分子的转动能级和光谱

最简单的模型是将分子设想为哑铃式的刚性转子. 利用经典公式，

$$E_r = \frac{P^2}{2I} = \frac{\hbar^2}{2I}J(J+1)$$

$$= hcBJ(J+1),\quad B = \frac{\hbar^2}{2Ihc}. \tag{7.43}$$

其中P是角动量，$I = \mu r_e^2$. 实际上，这就是式(7.36)中的第二项或式(7.38)中的第三项. B称为转动常数，它量度转动能级间距的大小，常以cm^{-1}表示. 由式(7.43)可知转动能级间距ΔE，

$$\Delta E = hcB2(J+1). \tag{7.44}$$

间隔恒为$2hcB$. 我们对B的量级作一估算，取

$$\mu = 10^{-24}\mathrm{g},\quad r_e = 10^{-8}\mathrm{cm},\quad \hbar \simeq 10^{-27}\mathrm{ergsec}^{-1},$$
$$h = 10^{-26}\mathrm{ergsec}^{-1}.$$

于是

$$B = \frac{10^{-54}}{2\times 10^{-24}\times 10^{-16}\times 10^{-26}\times 3\times 10^{10}}$$

$$= \frac{10^{-54}}{6\times 10^{-50}} \approx 16\mathrm{cm}^{-1}\sim 500\mathrm{kMHz}\sim 20\mathrm{K} \tag{7.45}$$

这样的能级间隔是很小的. 在不太低的温度下不一定有大部分分

子处在最低能级上. 这可以通过热布居计算来说明. 在温度为 T 时，第 J 个能级上的布居数 N_J 是，

$$N_J = \frac{N(2J+1)\,e^{-hcBJ(J+1)/k_BT}}{\sum_{J=0}(2J+1)\,e^{-hcBJ(J+1)/k_BT}}, \tag{7.46}$$

其中 N 是分子总数. 因为转动能级的间隔与常温下的 k_BT 值相比是很小的，所以将式(7.46)中分母的求和号以积分代替，

$$N_J \approx N\frac{hcB}{k_BT}(2J+1)\,e^{-hcBJ(J+1)/k_BT}. \tag{7.47}$$

对 J 求式(7.47)的微商并令其等于零，由此得到的 J_{max} 对应于最大布居，

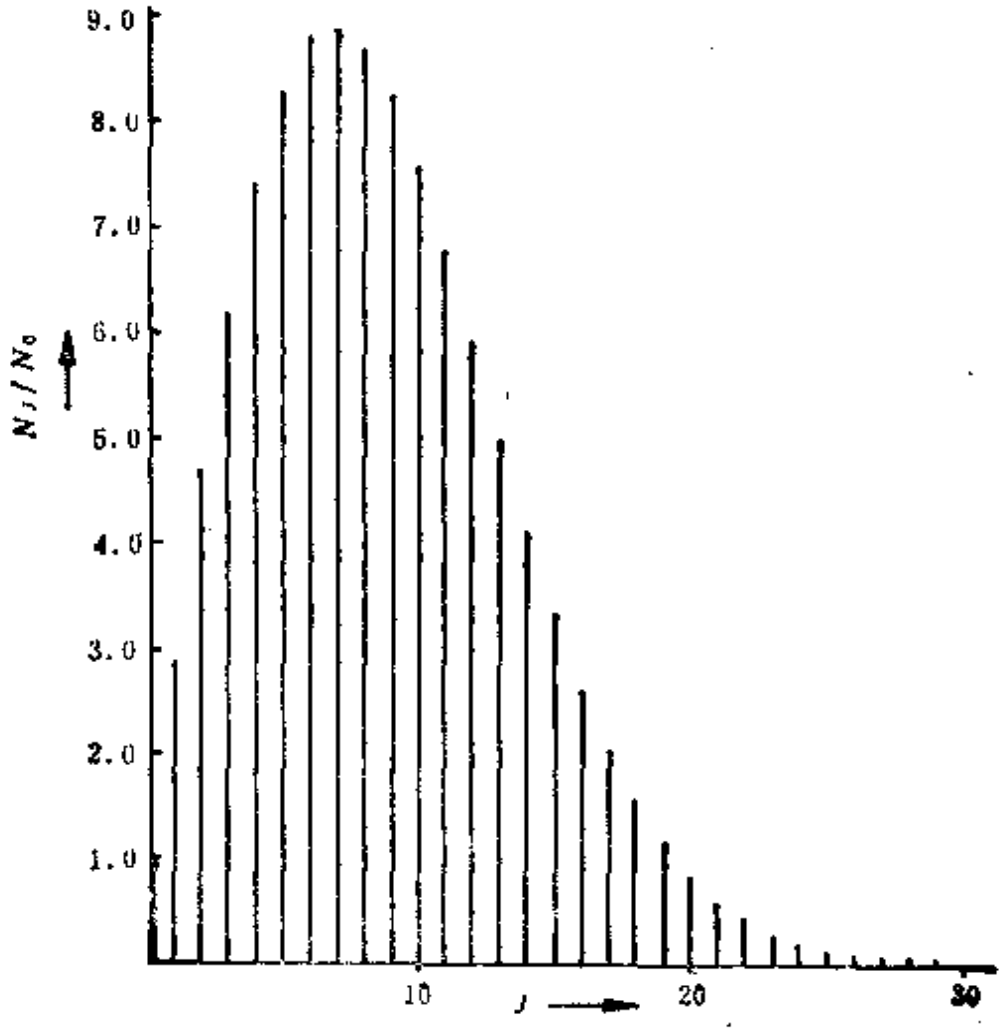


图 7.12

$$J_{max}=\sqrt{\frac{k_B}{2Bhc}}-\frac{1}{2}=0.5896\sqrt{\frac{T}{B}}-\frac{1}{2}. \tag{7.48}$$

图7.12是HCl分子在 300K 时的转动能级热布居. 纵坐标以 $J=0$ 的分布为 1. HCl 的转动常数为 $B=10.44\text{cm}^{-1}$. 由图可见, 具有最大布居的能级并非 $J=0$. 热布居显然影响跃迁谱线的强度分布.

双原子分子的转动光谱是电偶极跃迁产生的. 因此一个分子的电偶极矩不随转动状态改变是不会有这种光谱的. 例如同核双原子分子既没有电偶极矩, 也没有电偶极矩随转动的改变, 因此没有这种光谱, 再则电偶极是奇函数, 而转动波函数的宇称是确定的, $(-1)^J$. 由此确定跃迁的选择法则 $\Delta J=\pm 1$. 由式(7.44)得到跃迁谱线的波数 ν 为,

$$\nu=2B(J+1). \tag{7.49}$$

公式中的是J指下能级的J. 例如当 $J=0$ 时, 式(7.49)表示$J=1$—0的谱线波数. 图 7.13 是刚性转子近似下双原子分子的转动能级和可能跃迁. 显然, 谱线的间隔是均匀的, 即 $2B$. 谱线的强度正比于 νN_J (吸收). 谱线间强度比正比于$\frac{N_J}{N_{J'}}$.

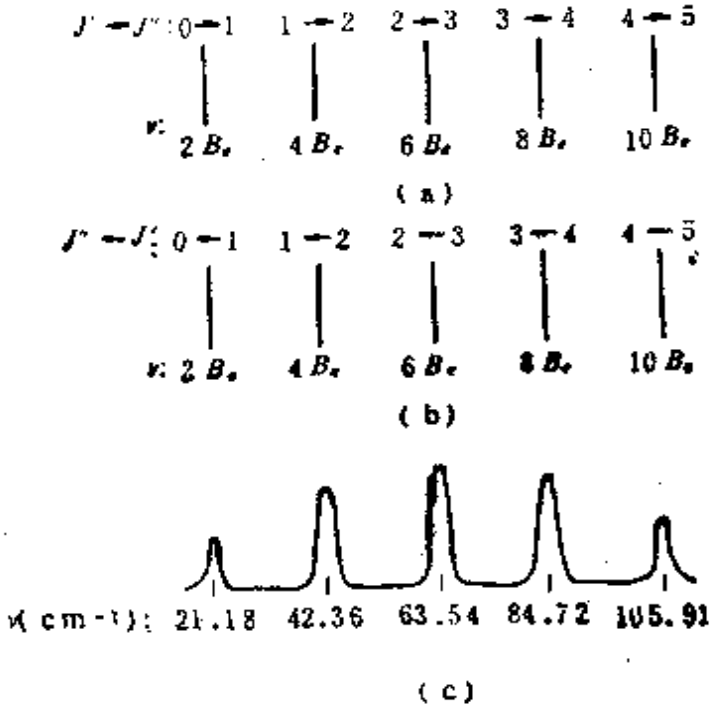


图 7.13

非刚性转子的能量取式(7.36)中的第二和第三项:

$$E_r=hc[BJ(J+1)-DJ^2(J+1)^2]. \tag{7.50}$$

7.7 双原子分子的振动-转动谱

1) 简谐近似

简谐近似下的振动能级取式(7.36)第一项：

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega. \tag{7.51}$$

首先估计能级间隔的量级，

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k_e}{\mu}}. \tag{7.52}$$

我们假定当核间距离达到两倍平衡间距 $2r_e$ 时，分子被离解，

$$D_e = \frac{1}{2}k_e(2r_e - r_e) = \frac{1}{2}k_e r_e^2. \tag{7.53}$$

采用 HCl 的离解能 D_e(HCl)，和平衡间距 r_e(HCl)，和折合质量 μ(HCl)：

$$D_e(\mathrm{HCl}) = 4.614\mathrm{eV},\quad r_e(\mathrm{HCl}) = 1.27460\,\text{Å},$$

$$\mu(\mathrm{HCl}) = 0.9795925\mathrm{a.m.u.}$$

得到，

$$k_e \approx \frac{2D_e}{r_e^2} = \frac{2\times 4.614}{(1.275)^2} \approx 6\mathrm{eV\,Å^{-2}}$$

$$\approx 9\times 10^4 \mathrm{erg\,cm^{-2}} \approx 10^{-3}\mathrm{dyne\,Å^{-1}}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k_e}{\mu}} \approx \frac{1}{2\pi\times 3\times 10^{10}}\left(\frac{10^5}{\frac{1}{6\times 10^{23}}}\right)^{1/2}$$

$$\approx 1300\mathrm{cm^{-1}} \sim 2000\mathrm{K}$$

实际观测到的 HCl 的振动能级间隔为$2989.74\mathrm{cm^{-1}}$. 估算的量级是与此相符的，但也仅限于量级的估计的意义. 总括地说，对于强束缚或轻的分子，振动能级的间隔为几千 $\mathrm{cm^{-1}}$ 的量级. 而弱束缚或重分子的振动能级的间隔为几百 $\mathrm{cm^{-1}}$ 的量级. 这样的能级间隔与常温相比，是大的. 所以一般来说，分子这时都处在振

表 7.3

分子	$\omega_e(cm^{-1})$	$\omega_e x_e(cm^{-1})$	$B_e(cm^{-1})$	$\bar{r}_e(cm^{-1})$	$D_e(cm^{-1})$	$R_e(Å)$	$D_e(eV)$	基态
$C^{12}H^1$	2861.6	64.3	14.457	0.534	14.5×10^{-4}	1.1198	3.47	$^2\Pi$
$Cl^{35}Cl^{35}$	564.9	4.0	0.2438	0.0017		1.988	2.475	$^1\Sigma_g^+$
$C^{12}O^{16}$	2170.21	13.461	1.9314	0.01749	6.43×10^{-6}	1.1282	11.108	$^1\Sigma^+$
H^1H^1	4395.2	117.91	60.81	2.993	0.0464_8	0.7417	4.4763	$^1\Sigma_g^+$
H^1Cl^{35}	2989.74	52.05	10.5909	0.3019	5.32×10^{-4}	1.27460	4.430	$^1\Sigma^+$
Li^7Li^7	351.44	2.592	0.6727	0.00704	$9.8_6\times10^{-6}$	2.673	1.03	$^1\Sigma_g^+$
$N^{14}N^{14}$	2359.61	14.456	2.010	0.0187	5.8×10^{-6}	1.094	9.756	$^1\Sigma_g^+$
$N^{14}O^{16}$	1904.03	13.97	1.7046	0.0178	$\sim5\times10^{-6}$	1.1508	6.49	$^2\Pi$
$O^{16}O^{16}$	1580.361	12.0730	1.44567	0.01579	$4.95_7\times10^{-6}$	1.20740	5.080	$^3\Sigma_g^-$

动基态．表 7.3 列出了若干典型的分子的 ν 值．表 7.3 中的

$$\tilde{D}=\frac{D}{hc},\quad D_0=D_e-\frac{1}{2}\hbar\omega,$$

D 和 D_e 的意义见式(3.37)和(7.39)．

振动能级之间的跃迁也是电偶极跃迁，因此同核双原子分子没有这种跃迁．根据 Hemit 多项式的性质，选择定则是 $\Delta v=\pm1$。因此，简谐振动近似下的振动谱线只有一个频率．

2) 非谐近似

首先将非谐势(7.37)在平衡位置附近展开，

$$V(r-r_e)=D_e\left[\beta^2(r-r_e)^2-\beta^3(r-r_e)^3+\frac{7}{12}\beta^4(r-r_e)^4-\cdots\right].$$

(7.54)

其中，

$$D_e\beta^2=\frac{1}{2}k_e \tag{7.55}$$

于是得到式(7.38)．这时得到的振动能级便是，

$$E_v=\left(v+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_e-\left(v+\frac{1}{2}\right)^2\hbar\omega_e x_e. \tag{7.56}$$

跃迁的选择定则是，

$$\Delta v=\pm1,\ \pm2,\ \pm3,\ \cdots \tag{7.57}$$

换句话说没有任何限制．

当 $v=0$ 时，由式(7.56)得到，

$$E_0=\frac{1}{2}\hbar\omega_e-\frac{1}{4}\hbar\omega_e x_e \tag{7.58}$$

即零点能降低了．对应零度的分子离解能为，

$$D_0=D_e-\frac{1}{2}\hbar\omega_e+\frac{1}{4}\hbar\omega_e x_e. \tag{7.59}$$

与简谐近似下的值 $D_0=D_e-\frac{1}{2}\hbar\omega$ 相比，增加了 $\frac{1}{4}\hbar\omega_e x_e$．

跃迁频率(波数) $\nu(\tilde{\nu})$ (由 $v=0\to v'$)

$$\nu_{v'} = v'\omega_e - v'(v'+1)\omega_e x_e. \tag{7.60}$$

当 $v'=1$ 时，

$$\nu_1 = \omega_e - 2\omega_e x_e. \tag{7.61}$$

3) 双原子分子的振转谱

在高分辨检测下 由振动跃迁产生的峰线是由许多谱线组成的. 这些谱线相应于转动和振动量子数 J 和 v 同时改变的跃迁. 首先认为转子是刚性的并且上下振动能级的转动常数相等. 假定低能级以 J'' 和 B'' 表示，而高能级以 J' 和 B' 表示. 则跃迁波数 ν 表示为，

$$\nu = \nu_0 + BJ'(J'+1) - BJ''(J''+1). \tag{7.62}$$

其中 ν_0 对应于 $J''=0$ $J'=0$ 的跃迁，称为基线. 这样的跃迁实际是禁戒的 ($J=0\leftrightarrow 0$)，因此在谱图上的这个位置是空白的，但可以作为基准点. 相应于选择定则 $\Delta J=\pm 1$ (即初态 J''—终态 $J'=J''\pm 1$) 的跃迁谱线称为 R 支(+)和 P 支(−). 而 $\Delta J=0$ ($0\leftrightarrow 0$) 的谱线称为 Q 支. 对于具有 Σ 电子基态的双原子分子没有 Q 支，可是在多原子分子和角动量不为零的双原子振动-转动谱中可能出现 Q 支.

将选择定则应用到式(7.63)，得到，

$$\nu_R = \nu_0 + 2B(J''+1),\ J'=0,\ 1,2,\cdots \tag{7.63}$$

和，

$$\nu_P = \nu_0 - 2BJ'',\ J''=1,\ 2,\ \cdots \tag{7.64}$$

合并式(7.63)和(7.64)，得到统一的公式，

$$\nu = \nu_0 + 2mB, m = \begin{cases} +1,\ +2,\ \cdots R支 \\ -1,\ -2,\ \cdots P支 \end{cases} \tag{7.65}$$

谱线的间隔是均匀的. 图7.14(a)展示两个振动能级 $v''=0, v'=1$ 以及它们所包含的转动能级. 同时还示出了可能的跃迁. 在图7.14(b)中看到振-转谱线的 R 支和 P 支在基线左右两侧展开. 它们的强度分布轮廓线呈现由热布居引起的指数形式. 随着温度的升高，轮廓线趋向平缓，表明分子向均匀布居进行.

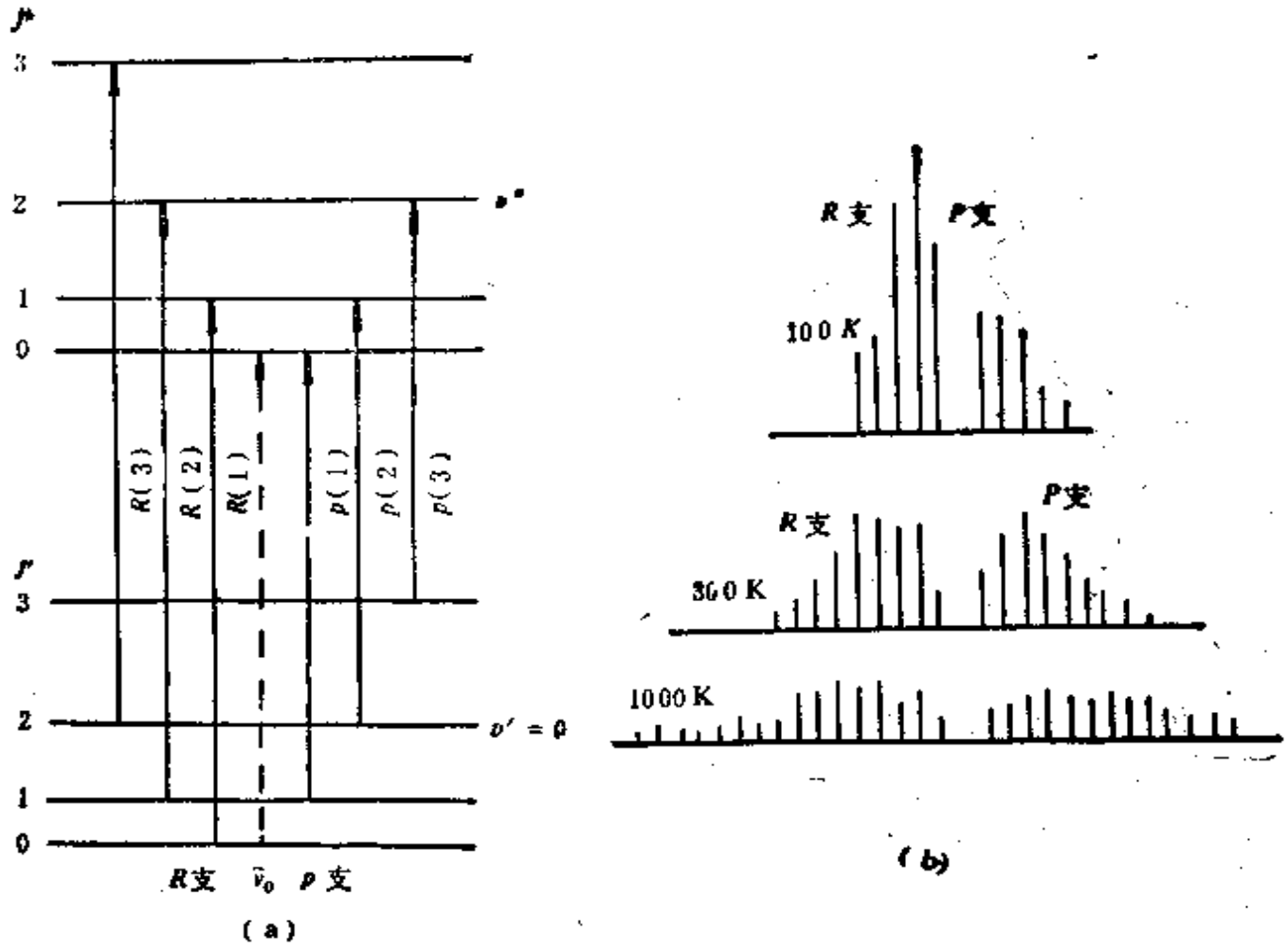


图 7.14

当 $Bv'' \neq Bv'$ 时，

$$\nu = \nu_0 + (B_{v'} + B_{v''})m + (B_{v'} - B_{v''})m^2,$$

$$m = \begin{cases} +1, & +2, \quad \cdots R\text{支} \\ -1, & -2, \quad \cdots P\text{支} \end{cases} \tag{7.66}$$

若 $B_{v'} < B_{v''}$，则随着 ν 的增大，谱线越来越密．若 $B_{v'} > B_{v''}$，则当 ν 增大时，谱线越来越稀．

和原子光谱情形一样，分子光谱也存在同位素效应．振动圆频率 $\omega = \sqrt{\dfrac{k_e}{\mu}}$ 中的 k_e 决定于电子态，μ 决定于组成分子的原子核的质量．例如 H^1Cl^{35} 和 H^1Cl^{37} 的折合质量之比 $\rho^2 = 0.99848$．H^1Cl^{35} 的 $\omega(H^1Cl^{37}) = 0.99924 \times \omega(H^1Cl^{35})$，$\omega(D^2H^{35}) = 0.7172 \times \omega(H^1Cl^{35})$．转动谱线的位移与 ρ^2 成比例，比振动位移的影响小．

图7.15是 CO 的吸收谱. 一个个吸收峰是很强的. 它们的轮廓线呈指数形式,由此可估计温度. P 支和 R 支之间的空白中央附

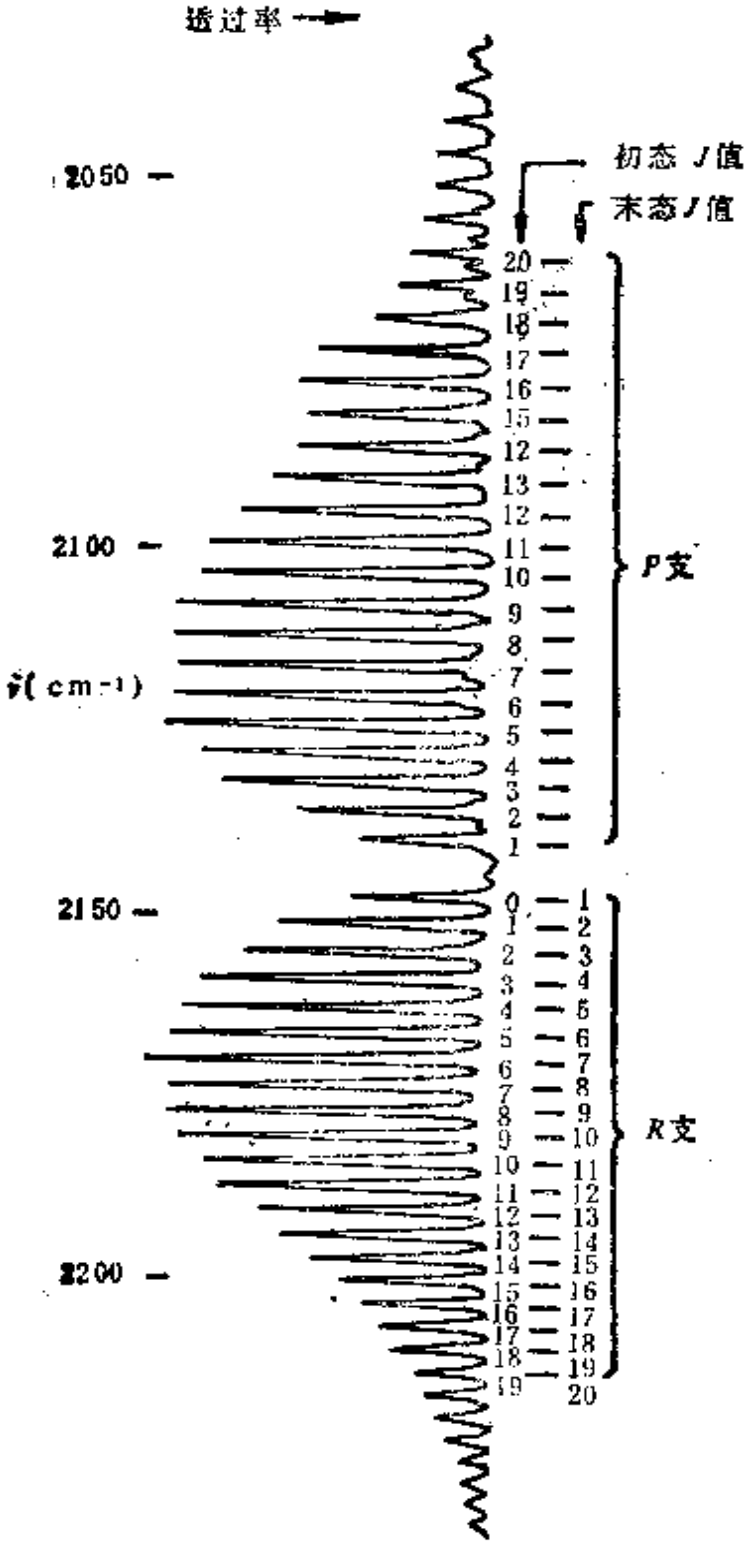


图 7.15

近是 ν_0（基线）．强峰之间还夹有小峰，这就是同位素效应所致．由它们的位移可以判定是 $C^{18}O^{16}$．大峰和小峰的高度比，可以量度两种同位素的相对丰度．

7.8 多原子分子的振动谱

多原子分子的红外振动谱是比较复杂的．往往出现不止一个频率的谱线，它们对应于不同振动模式．例如线性分子 CO_2．三个原子共有九个自由度．其中包括三个平动自由度，两个转动自由度，还有四个便是振动自由度．同时还知道该分子有两个化学键，于是必定有两个拉伸模(分子沿键方向的伸缩)．余下的两个是能量简并的弯曲模，见图 7.16．这四个振动模式的波数有三个．ν_1代表对称拉伸模，ν_3 代表反对称拉伸模．而 ν_2 是弯曲模．

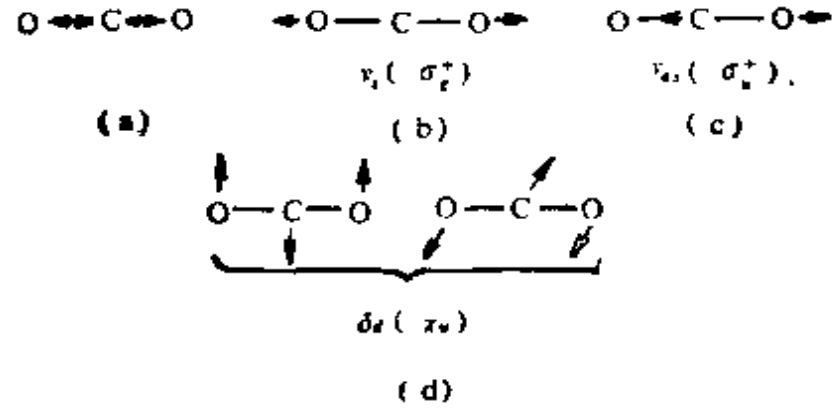


图 7.16

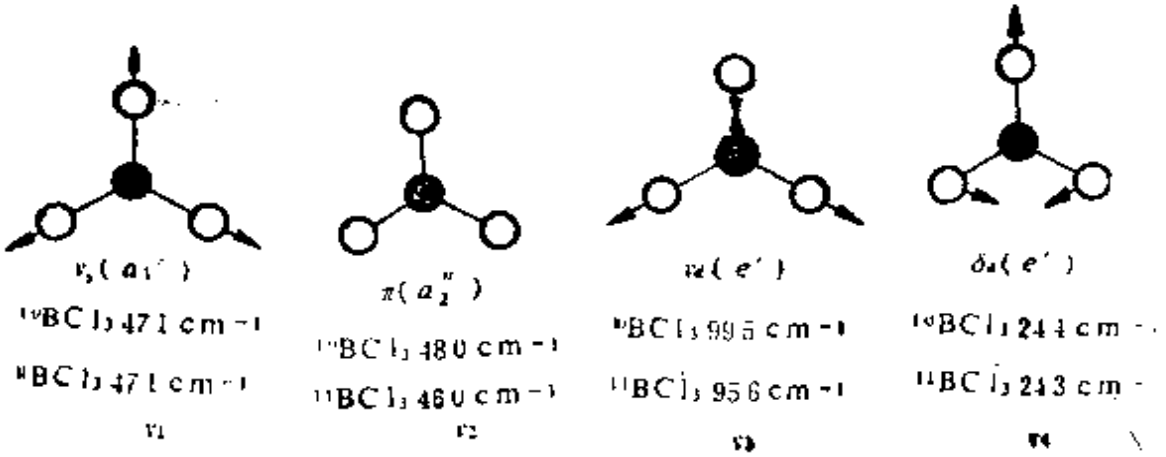


图 7.17

又如 BCl_3 包含四个原子，共 12 个自由度. 除去平动和转动自由度各 3 个，其余 6 个是振动自由度. 该分子有 3 个键，因此有 3 个拉伸模，还有 3 个弯曲模(见图7.17). 但振动频率只有 4 个，拉伸模和弯曲模中各有一对是简并的，它们是ν_3(拉伸)和ν_4(弯曲). ν_2 中的 + 号表示由纸面向外，− 号表示由纸面向内.

7.9 双原子分子电子态之间的跃迁

从7.3节介绍的分子轨道方法来看，分子的电子组态和谱项，和原子中的情形十分相似. 电子态之间的跃迁也是意料之中的. 以研究得比较仔细的 O_2 为例，作若干简单的说明. 根据表7.1，O_2 的基态电子组态为，

$$[Be](3\sigma^+)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2$$

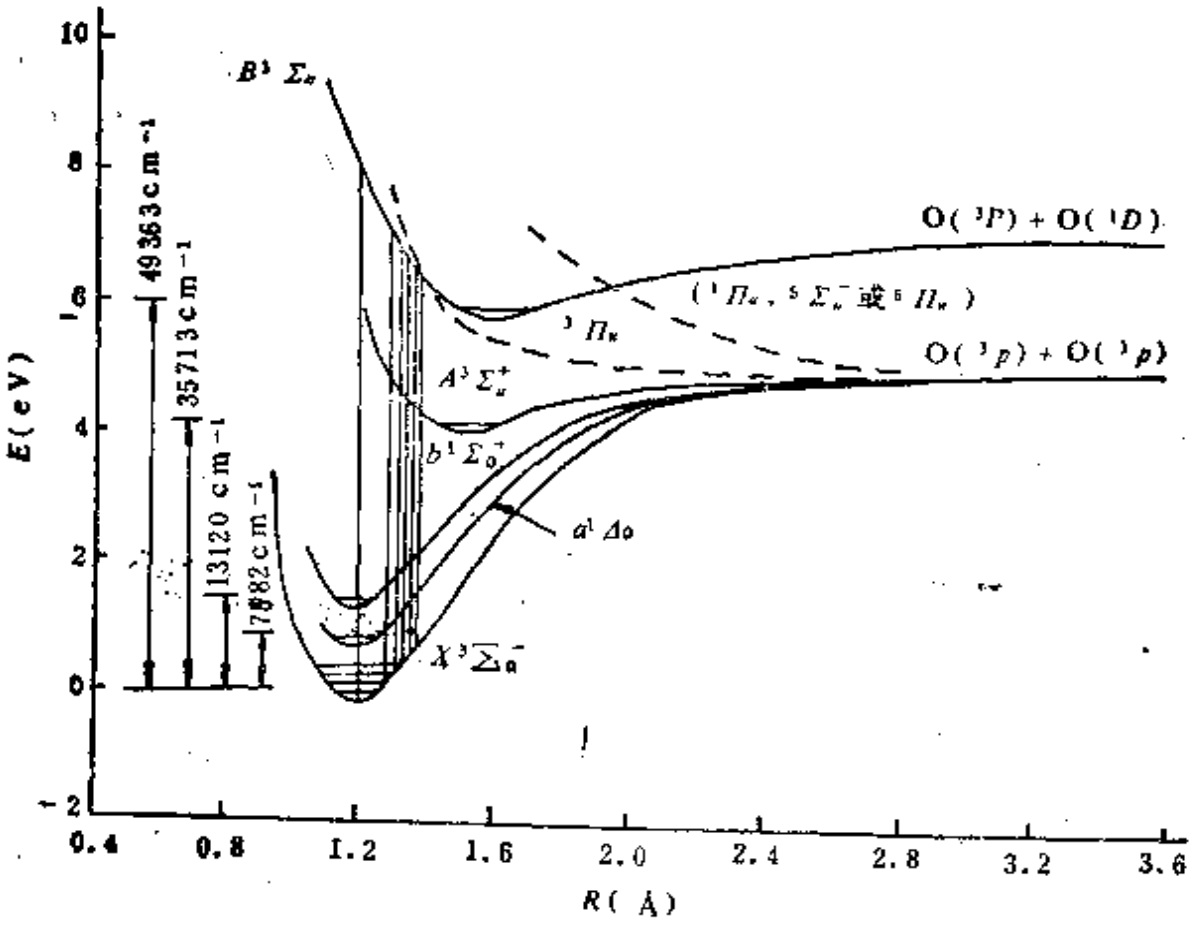


图 7.18

$1\pi_g$ 容许填充四个电子，因 O_2 的 $1\pi_g$ 轨道是开壳层．它可以组成三个不同谱项 $^3\Sigma_g^-$，$^1\Sigma_g^+$ 和 $^1\Delta_g$．根据 Hund 定则，

$$^3\Sigma_g^- < {}^1\Delta_g < {}^1\Sigma_g^+$$

实验测量的能量差如下：

$$E(^1\Delta_g) - E(^3\Sigma_g^-) = 0.98\text{eV}$$

$$E(^1\Sigma_g^+) - E(^3\Sigma_g^-) = 1.63\text{eV}$$

因此在图7.18中，$^3\Sigma_g^-$ 处在最低能量位置，图中谱项名称前还加了一些符号．一般 X 表示基态；以 A，B，C 表示和基态重数一样的谱项．a，b，c，… 则表示与基态重数不同的谱项．O_2 基态组态引起的三个谱项分别表示为，

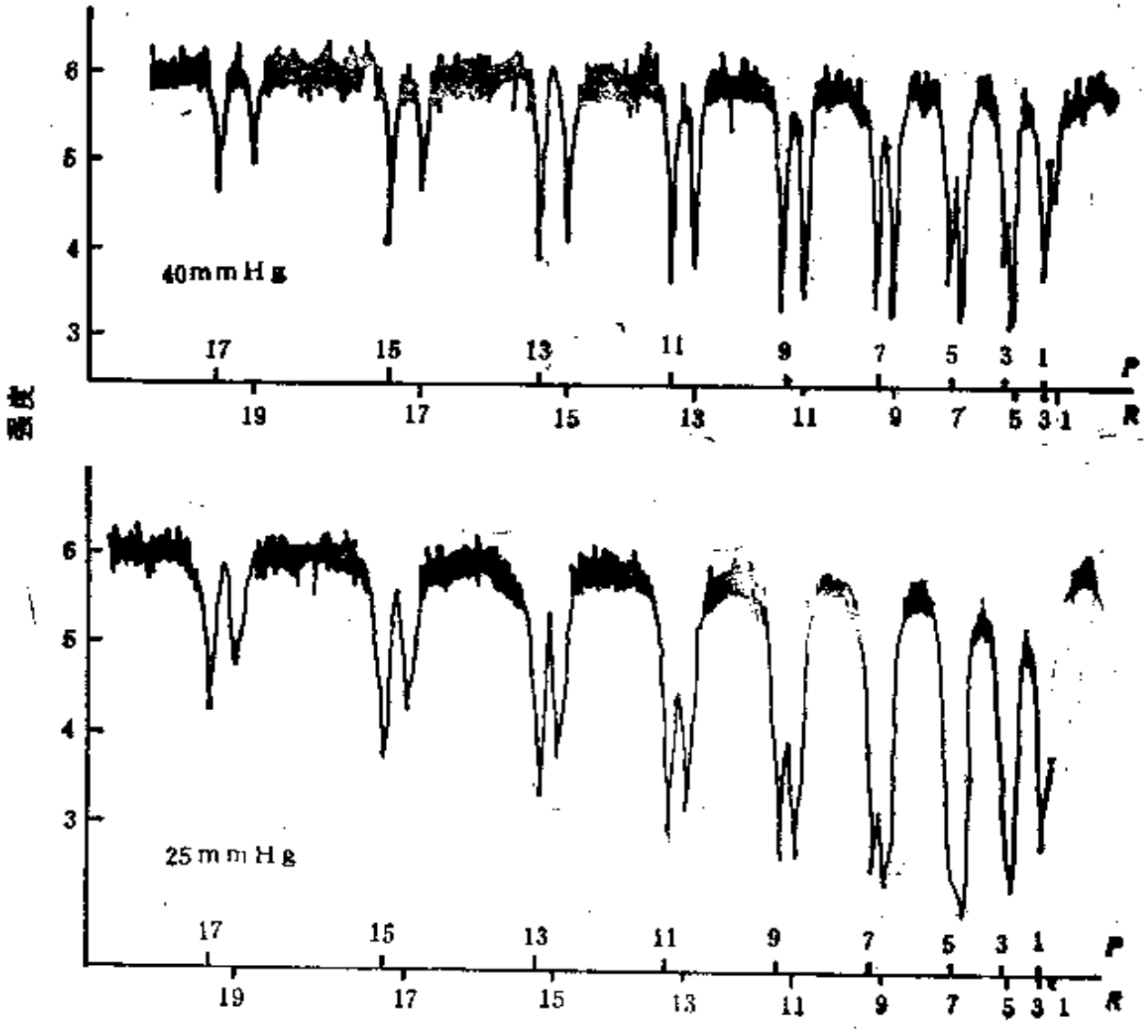


图 7.19

$$X^3\Sigma_g^-,\quad a^1\Delta_g,\quad b^1\Sigma_g^+$$

图中谱项对应下列的电子组态:

$$A^3\Sigma_u^+:\ (3\sigma_g)^2(1\pi_u)^3(1\pi_g)^3$$
$$^3\Pi_u:\ (3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^1(3\sigma_u)^1$$
$$^1\Pi_u:\ (3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^1(3\sigma_u)^1$$
$$B^3\Sigma_u^-:\ (2\sigma_g)^2(1\pi_u)^3(1\pi_g)^3$$

图 7.19 是基态 $X^3\Sigma_g^-$ 的振动态($v''=0$)到激发态 $B^3\Sigma_u$ 的振动态 $v'=3$ (图(a))和 $v'=2$ (图(b))的吸收谱. 图中的能级十分清晰, 谱线向右发展时, 越来越密.

电子态之间的跃迁是由一个非简谐势能曲线跃迁至另一个非谐曲线(见图7.19), 每个非谐曲线包括很多振动和转动能级. 因此, 电子跃迁必定伴随有振动和转动能级间的跃迁. 相应的波数为,

$$\nu=\frac{1}{hc}(E_{v',J'}-E_{v'',J''}). \tag{7.67}$$

因而得到,

$$\begin{aligned}\nu=\nu_0'&+\left(v+\frac{1}{2}\right)\omega_e'-\left(v'+\frac{1}{2}\right)^2\omega_e x_e'\\&+J'(J'+1)B_{v'}-\left(v''+\frac{1}{2}\right)\omega_e'\\&+\left(v''+\frac{1}{2}\right)^2\omega_e' x_e'-J''(J''+1)B_{v''}\end{aligned} \tag{7.68}$$

振动跃迁是一系列累进谱带, 每个谱带包含许多转动谱线. 根据选择定则 $\Delta J=\pm1$, 可以得到 R 支和 P 支,

$$\left.\begin{aligned}&R\text{支}(J'-J''=+1):\ \nu_R=\nu_0+2B_{v'}+(3B_{v'}-B_{v''})J''\\&\qquad\qquad+(B_{v'}-B_{v''})J''^2\\&P\text{支}(J'-J''=-1):\ \nu_P=\nu_0-(B_{v'}+B_{v''})J''\\&\qquad\qquad+(B_{v'}-B_{v''})J''^2\end{aligned}\right\} \tag{7.69}$$

其中 ν_0 包括 ν_0', ω_e 和 $\omega_e x_e$ 项, 即 $J'=0\leftrightarrow J''=0$ 的基线, 实际观测不到. 式(7.69)是J''的二次函数. 在电子跃迁中涉及到两个

电子组态，$B_{v'}$ 和 $B_{v''}$ 可能差别很大. 若 $B_{v'}>B_{v''}$，当 J'' 足够大时，J''^2 项可能成为支配项. 结果描绘出如图7.20的前进抛物线. 在接近抛物线的极小处，谱线彼此挤得很密，称为带头，位于谱带红端. 反之，若 $B_{v'}<B_{v''}$，则带头位于谱带的"紫"端.

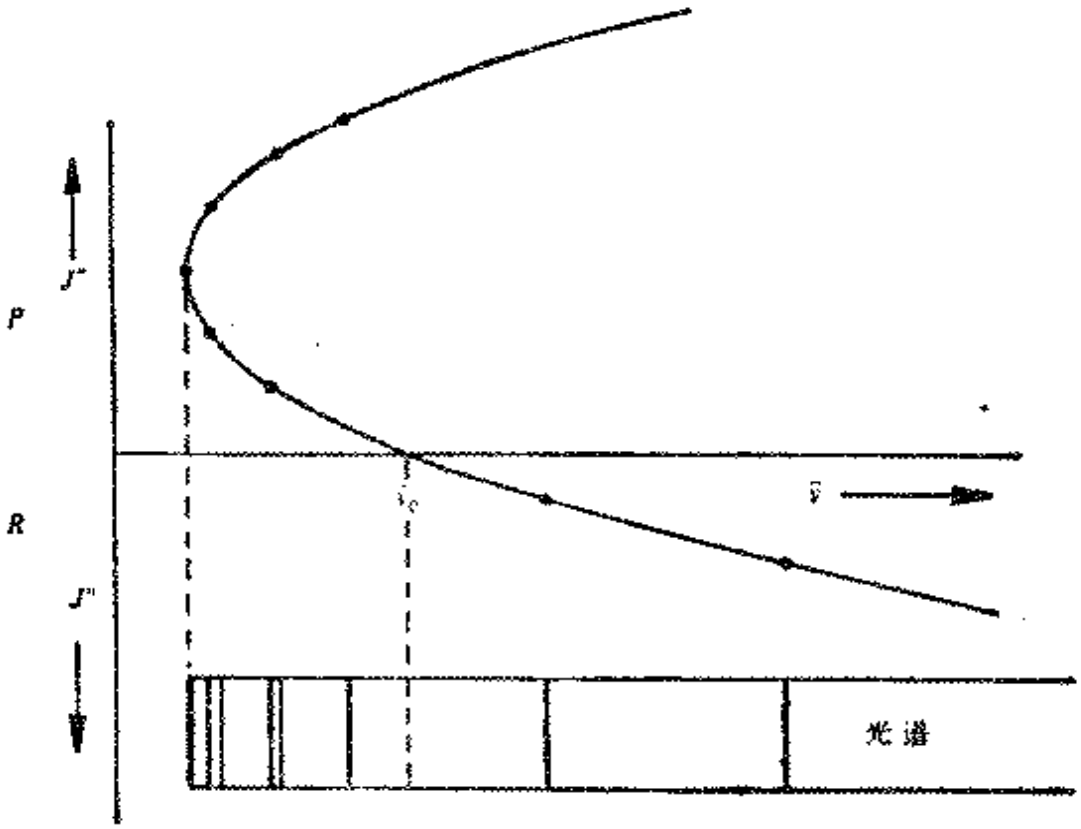


图 7.20

7.10 Frank-Condon原理

当考察分子光谱的吸收带系时，发现有三种典型的强度分布(如图7.21所示)、这可以用Frank-Condon原理来形象而直观地进行解释. 该原理的核心是所谓竖直跃迁. 其根据是，核的运动是缓慢的，在电子跃迁过程中核间距来不及改变，也就是说，在组态坐标中，电子态之间的跃迁发生在同一横坐标(相应于同一核间距)上，竖直跃迁一词即来自于此.

图7.22所绘上下势能曲线的三种相对位置是用来定性解释三

种强度分布形式的基础.

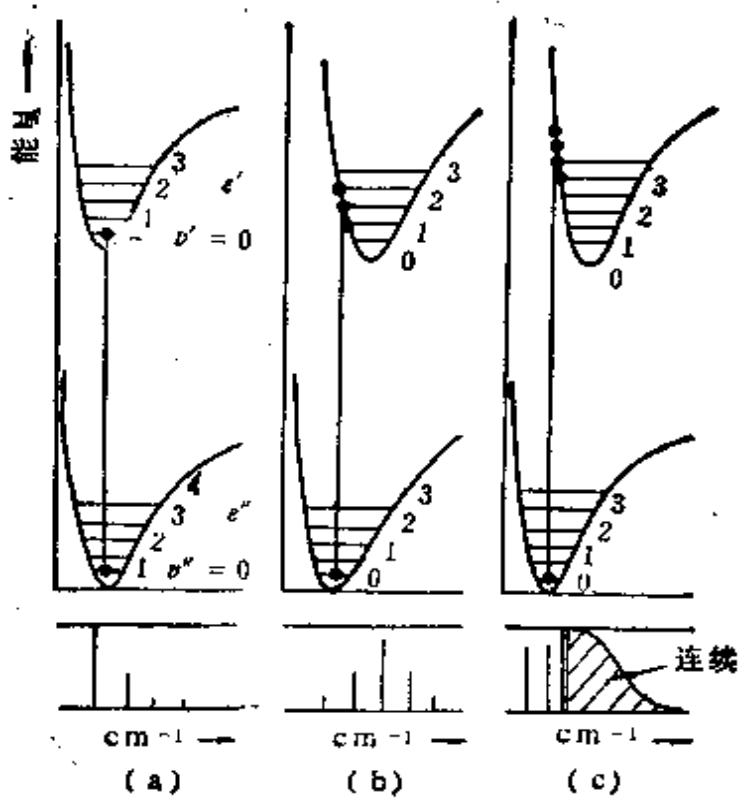


图 7.21

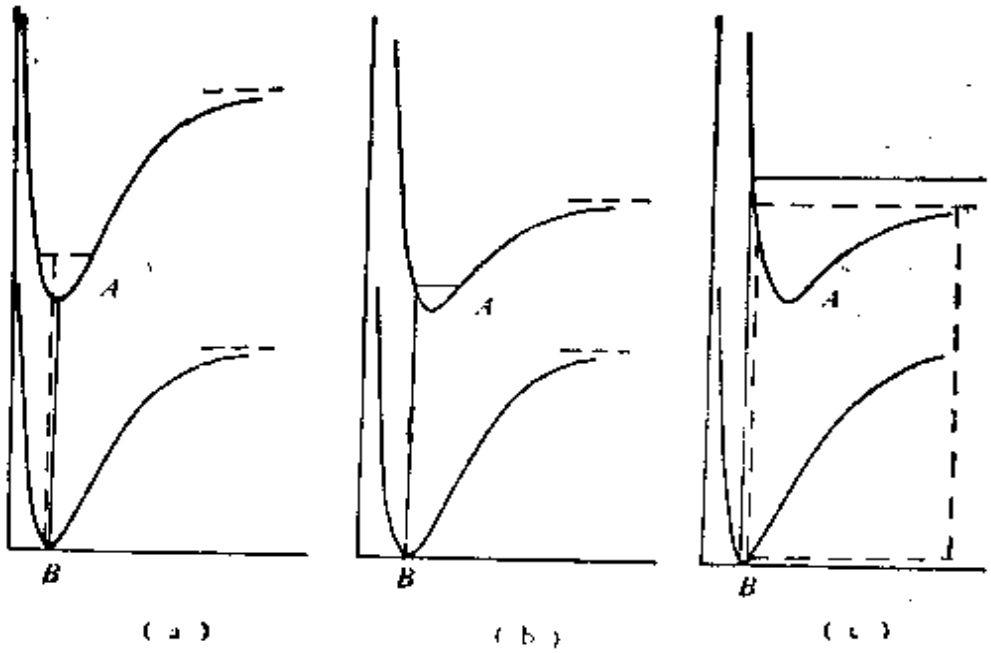


图 7.22

a) 上能级的极小值 (A) 和下能级的极小值 (B) 处于同一位置. 基态和激发电子态的第一个振动态 ($v'' = 0$ 和 $v' = 0$) 的波函

数的极大值均位于同一平衡位置，这两个波函数的重叠最大，跃迁的几率也最大．当 v' 的值增大时，相应的波函数的极大离开平衡位置越来越远，与 $v''=0$ 的波函数之间的重叠越来越小．跃迁几率也相应减小，谱线强度减弱(参见图 7.22(a))．

b) 上、下能级的极小值(即平衡位置)有一个相对位移．但是下能级的极小(A)对应上能级曲线上的一点 B 低于离解能．$v''=0$ 的波函数与 v' 波函数的交叠最初随 v' 的增加而增加，当 v' 达到某个值，交叠达到极大，然后交叠又逐渐减小．谱线强度分布以相同规律变化．

c) 两个势能曲线相对位移更大一些，上能级的 B 点已高于离解能．仿照(a)，b)的解释，就可得到图 7.22(c) 的强度分布，其中最后一段属于连续谱，相当于分子由基态最后激发到离解为两个分离的原子

7.11 分子某些物理量的量级估计

至此我们已将双原子分子的物理性质作了粗浅而全面的介绍．最后，我们从整体认识出发给分子的某些重要物理量进行量级估计．所得的结果，可以和前面的论述中得到的结果作适当的比较．

1) 分子中各种能级间隔的量级

原子内电子的定域范围 $a_{原子}$，分子的线度 $a_{分子}$ 和分子的核间距离 $a_{核-核}$ 均有相同的量级．

$$a_{原子}\sim a_{分子}\sim a_{核-核}\sim a_0=\frac{\hbar^2}{me^2}$$

原子和分子中价电子的特征能量 $E_0=\dfrac{\hbar^2}{ma_0^2}$．

核振动的能量应为，

$$E_{振}=\hbar\omega=\hbar\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

另外我们知道，

$$\frac{1}{2}ka_0^2 \sim \frac{\hbar^2}{ma_0^2}$$

因此，

$$k \sim \frac{\hbar^2}{ma_0^4}$$

于是，

$$E_{振} \sim \frac{\hbar^2}{ma_0^2}\sqrt{\frac{m}{\mu}} = E_0\sqrt{\frac{m}{\mu}} \sim 10^{-1}\text{eV} \sim 1\text{eV}$$

μ：为核折合质量.

转动能级，

$$E_{转} \sim \frac{\hbar^2}{\mu a_0^2} = \frac{\hbar^2}{ma_0^2}\frac{m}{\mu}$$

$$= E_{振}\sqrt{\frac{m}{\mu}}. \sim 0.1\text{eV}—0.01\text{eV}$$

2) 其它一些物理量的量级估计

i) 核零点振动的振幅

$$E_{振} \sim ka_{振}^2$$

由此给出，

$$a_{振} \sim \left(\frac{m}{\mu}\right)^{1/4} a_0$$

ii) 电子和核运动的特征速度 v 和周期 T

$$mv_{电子}^2 \sim E_0, \quad v_{电子} \sim \frac{\hbar}{ma_0} \sim 10^6 \text{ms}^{-1} \sim 10^{-2}c$$

$$T_{电子} \sim a_0/v_{电子} \sim ma_0^2/\hbar \sim 10^{-16}\text{s}.$$

$$v_{核振} \sim \omega_{振}a_{振} \sim (m/\mu)^{3/4}\hbar/ma_0$$

$$\sim (m/\mu)^{3/4} v_{电子} \sim v_{电子}/300$$

$$T_{核振} \sim \omega_{振}^{-1} \sim \left(\frac{\mu}{m}\right)^{1/2}\frac{ma_0^2}{\hbar} \sim \left(\frac{\mu}{m}\right)^{1/2} T_{电子}$$

$$\sim (10 \sim 10^2) T_{电子}$$

$$T_{rot}\sim\frac{\mu}{m}T_{电子}\sim(10^3-10^4)T_{电子}.$$

分子中核转动和振动运动和电子运动特征时间的不同量级决定了绝热近似的适用性．只有在绝热近似成立的条件下，分子的能量才能写作．

$$E=E_{电}+E_{振}+E_{转}.$$

7.12 Raman散射

红外谱是分子的电偶极矩振荡的共振吸收．偶极矩振荡的频率就是核振荡的频率．但是非极性分子，例如同核双原子分子没有电偶极矩，因此对红外是非激活的．然而所谓 Raman 谱却不仅异核双原子分子有，而且同核双原子分子也有．

1928 年，印度科学家 Raman 发现当光通过蒸馏水，酒精等物质时，不仅能接收到与入射频率相同的散射光，同时还能接收到微弱的与入射频率不同的散射光．前者称为 Rayleigh 散射，后者便是 Raman 散射．

Raman散射有一个经典解释是非常直观和流行的．这个解释认为，当分子处于光场中，分子被极化，产生了一个诱导偶极矩 μ_{ind}

$$\mu_{ind}=\alpha\mathscr{E}, \tag{7.70}$$

其中 α 是分子的极化率．极化率和核间距有关，因此在核的振动中极化率也跟着周期地变化，

$$\alpha=\alpha_0+\Delta\alpha\cos\omega_0 t, \tag{7.71}$$

其中 α_0 是相应平衡间距的极化率；$\Delta\alpha$ 是极化率随距离变化的极大值．光的电场 $\mathscr{E}$ 表示为，

$$\mathscr{E}=\mathscr{E}_0\cos\omega t. \tag{7.72}$$

由式(7.70)和(7.71)有，

$$\mu_{ind}=(\alpha_0+\Delta\alpha\cos\omega_0 t)\,\mathscr{E}_0\cos\omega t$$

$$= \mathscr{E}_0\alpha_0\cos\omega t + \frac{1}{2}\mathscr{E}_0\Delta\alpha[\cos(\omega-\omega_0)t + \cos(\omega_0+\omega)t] \qquad (7.73)$$

可见在散射光中除原来的频率成分 ω 以外，还出现频率分别为 $\omega+\omega_0$ 和 $\omega-\omega_0$ 的光．后两个成分便是 Raman 散射．实际上它们只占总散射光的 10^{-6}．因此我们可以简单地作如下的概括：红外谱是由电偶极矩的变化引起的，而 Raman 谱是由极化率的变化引起的．

但是这样的解释，在 Stokes 线 $(\omega-\omega_0)$ 和反 Stokes 线 $(\omega+\omega_0)$ 的强度比问题上遇到了困难．经典理论预言这个比率应当是，

$$\frac{I_{stokes}}{I_{antistokes}} = \frac{(\nu-\nu_0)^4}{(\nu+\nu_0)^4} \qquad (7.74)$$

并且小于 1．事实相反，Stokes 线永远比反 Stokes 线要强．因此，正确的解释要比这复杂得多．现简单介绍如下．

首先，我们当然会想到光子散射的图像．Rayleigh散射直接理解为光子和分子的弹性碰撞．而 Raman 散射不过是非弹性碰撞而已．在非弹性散射中，当光子撞击处于基态的分子时，损失一个振动(或转动)能量子，使分子激发到某个激发态，这时得到的散射光便是Stokes线．反之，若光子从分子获得一个能量子，使分子退激发，这时便得到反Stokes线．一般说，处于激发态的分子比基态的分子要少些．由此定性地说明了 Stokes 线的强度要高些．在振动能级的 Raman 跃迁中有时甚至看不到反 Stokes 线．

更深入的理解必须考虑涉及光子和分子的基本微扰过程．一个属于可见或紫外区能量为 $h\nu_0$ 的光子接近分子时，使分子的电子受到电子的微扰．这是因为只有电子足够轻，能够跟上光场的迅速变化．这样的微扰使得电子的态成为其所有容许态的混合态．通过微扰光子识别了分子的定态，而分子量度了光子的能量．

在非常短的时间短内，这光子失去其整体性.其能量弥散在整个分子内，和微扰引起的电子动能和势能的改变不可区别．姑且将微扰能量当作分子的能量，形式地认为分子进入能量较高的非定态．这种形式描写与通常用来描写吸收过程的能级毫不相干．因此我们将前者称为虚能级，以示区别．

光子一旦发现没有能量为 $h\nu_0$ 的定态，便离开它所隔入的非定态．我们再次形式地认为受微扰的分子将该光子发射出来，同时分子回到它的一个定态．在这过程中光子重新取得了它的全部能量，分子返回其原来的状态．这便是 Rayleigh 散射(如图7.23(a)所示)．

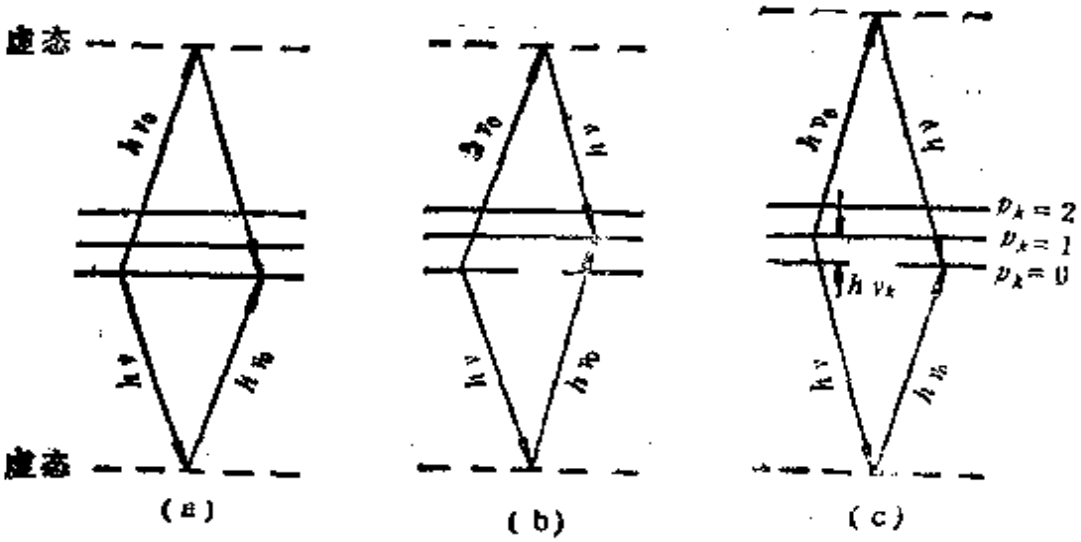


图 7.23

在相互作用过程中，光子也有很小的几率释放其部分能量给分子，而留下比 $h\nu_0$ 稍小些的能量 $h\nu$．因为分子必须回到其定态之一，因此 $h\nu_0 - h\nu$ 必定相当于一个振动或转动能量子(图 7.23(b))．同理，如果光子碰巧发现分子处于一个振动或转动激发态，它也可能留下比 $h\nu_0$ 大一些的能量 $h\nu$，于是在相互作用后分子回到基态(图 7.23(c))．

这里必须提醒，光子的发射和吸收并无先后之分，实际上是同时的．因此将发射叙述在先也无不可．这已经在图 7.23 中表示清楚了．

由前面的论述可以看到，Raman 散射的机理对极性分子和非极性分子都是适用的．因此它是红外谱的重要补充．在引入激光光源后，Raman 谱已成为重要的分析手段．

如前所述，在分子的 Raman 谱中除了代表 Rayleigh 散射的谱线以外，在其低频侧出现反映振动能级跃迁的谱线（Stokes 线），称为大 Raman 位移．在一般情况下，在高频侧不出现大 Raman 位移（即反 Stokes 线）．这是因为在常温下分子都处在最低振动态（$v=0$）．但是在多原子分子中比较容易观察到反Stokes 大 Raman 位移．

反映分子转动能级间跃迁的小 Raman 位移分布在 Rayleigh 散射线和大 Raman 位移的两侧．但是 Stokes 线比反 Stokes 线强些，随着温度的升高，反 Stokes 线逐渐增强．它们的包络线呈指数形式，反映了热布居．

在 Raman 光谱技术中采用的是单色光源，为了避免共振激发引起的复杂性，光源是可见或紫外的．Raman 散射光可在垂直于入射光的方向上观测．

1) Raman 纯转动谱

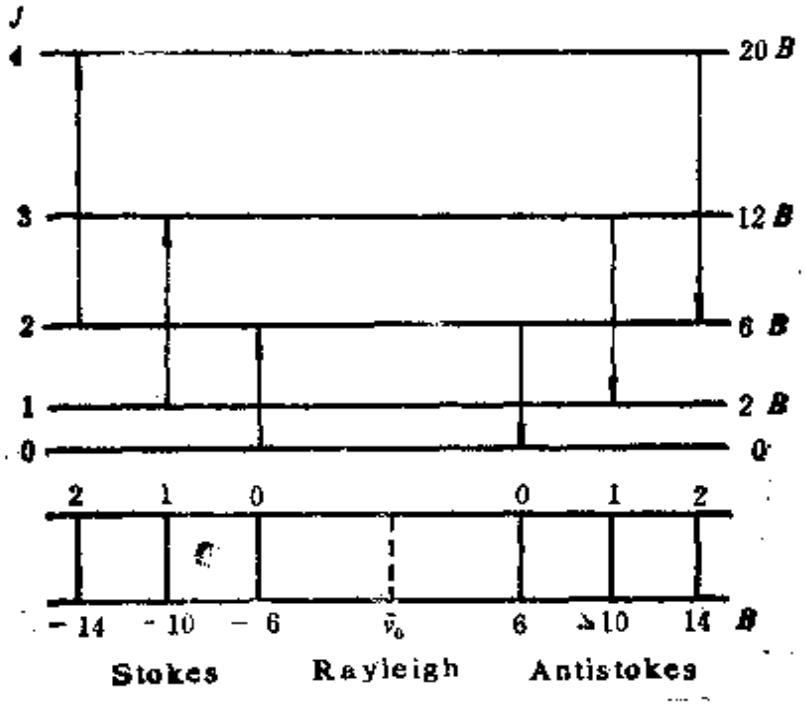


图 7.24

Raman纯转动能级跃迁的选择定则是 $\Delta v=0$，$\Delta J=\pm 2$. 因此小 Raman 位移的波数是，

$$\begin{aligned}\Delta\nu &= B(J+2)(J+3)-BJ(J+1)\\ &= 4B\left(J+\frac{3}{2}\right).\end{aligned}\tag{7.75}$$

可见，在小 Raman 位移的情况下，Stokes 和反 Stokes 二者的第一条线彼此的间隔是$12B$. 其余相邻谱线之间的间隔为$4B$（如图7.24所示）. 图的下方表示谱线分布. ν_0 是 Rayleigh 线. 左右两侧分别是 Stokes 和反 Stokes 线.

2) Raman 振动转动谱

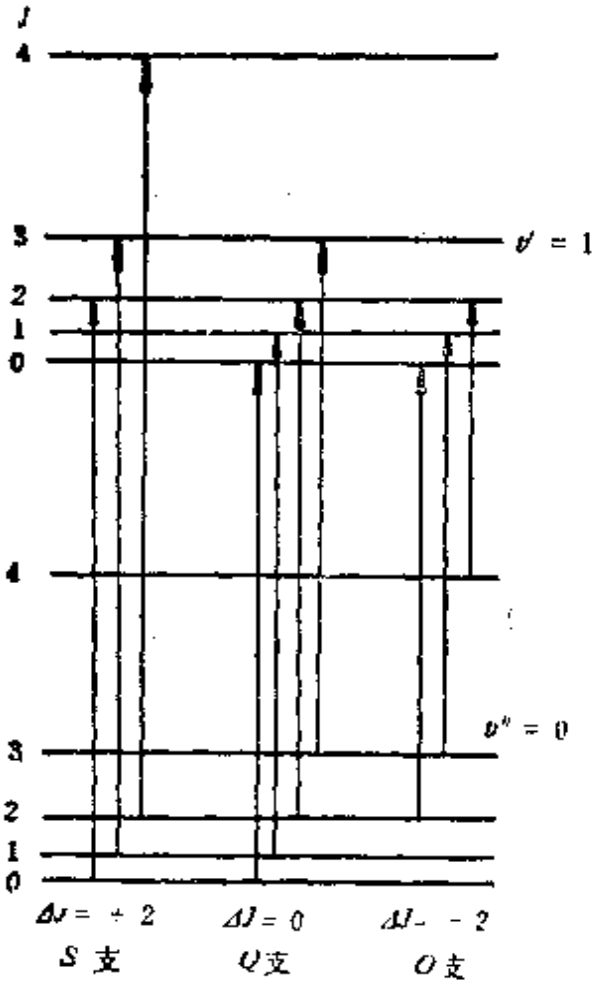


图 7.25

一般由 $v=0$ 跃迁到 $v=1$. 根据 J 的选择定则分为 3 支：

$$\Delta J=\begin{cases}+2 & S\text{支}\\ 0 & Q\text{支}\\ -2 & R\text{支}\end{cases}$$

其中 $\Delta J=J_{末态}-J_{初态}$. Raman 位移：

$$\begin{aligned}\Delta\nu_S &= \nu_0+\{B_{v'}(J+3)(J+2)\\ &\quad -B_{v''}J(J+1)\}\\ &= \nu_0+6B_{v'}+(5B_{v'}\\ &\quad -B_{v''})J+(B_{v'}\\ &\quad -B_{v''})J^2,\end{aligned}$$

$$J=0,\ 1,\ 2,\ \cdots\tag{7.76}$$

$$\begin{aligned}\Delta\nu_R &= \nu_0+2B_{v'}-(3B_{v'}\\ &\quad +B_{v''})J+(B_{v'}\\ &\quad -B_{v''})J^2,\end{aligned}$$

$$J=2,\ 3,\ \cdots\tag{7.77}$$

$$\Delta\nu_Q=\nu_0+(B_{v'}-B_{v''})J+(B_{v'}-B_{v''})J^2$$

$$J=1,\ 2,\ \cdots\tag{7.78}$$

图 7.25 是 Raman 振动-转动谱的示意图.

如果 $B_{v''}=B_{v'}=B$，则有，

$$\Delta\nu_S=\nu_0+6B+4BJ \tag{7.79}$$

$$\Delta\nu_R=\nu_0+2B-4BJ \tag{7.80}$$

$$\nu_Q=\nu_0 \tag{7.81}$$

可见，当 $B_{v''}=B_{v'}$，S 支和 R 支距离 ν_0 分别都是 $6B$. 其余相邻谱线间隔为 $4B$. 而 Q 支退化为 Rayleigh 线. 若考虑 $B_{v''}>B_{v'}$，则随着 J 的增大，谱线越来越密.

图 7.26 是 HCl 分子的 Raman 谱. 光源是 Hg 弧光灯. 在激发线 2536.5 Å 附近是小 Raman 位移，即拉曼纯转动谱. 而在 2752.8 Å 附近是 Stokes 线，大 Raman 位移，即振-转谱. Q 支的位置是 2737 Å，对应位移 2886cm^{-1}. 在相应的反 Stokes 位置上检测不到谱线.

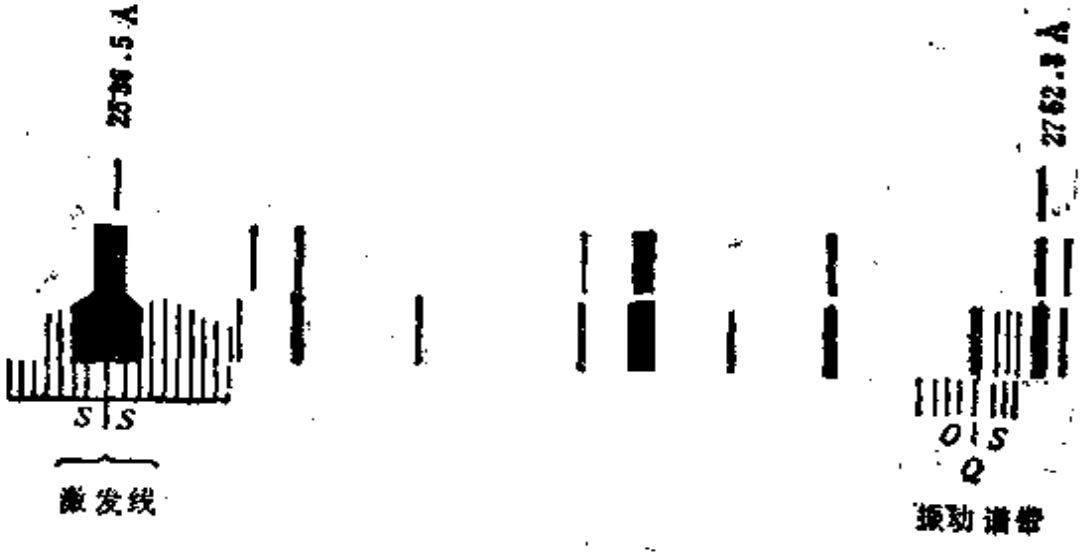


图 7.26

7.13 核的统计性质对同核双原子分子的能级布居和光谱的影响

实际上前面讨论的红外和 Raman 谱不适合或部分适合于同核双原子分子. 例如，同核双原子分子没有红外谱，而 Raman

谱又受到核的统计性质的严重影响. 因为同核双原子分子的两个核是全同的微观粒子，所以它们的交换对称性取决于它们的自旋是整数还是半整数.

如果考虑到核的自旋，则分子的波函数 Ψ 应是，

$$\Psi = \varphi_e\varphi_v\varphi_r\varphi_n\varphi_I \tag{7.82}$$

对于同核双原子分子，要求Ψ有如下的交换对称性

若核自旋为整数，则核是 Bose 子，Ψ 是交换对称的. 若核自旋为半整数，则为 Fermi 子，Ψ 是交换反对称的.

式(7.81)右端的 φ_e 是分子的电子态波函数. 同核双原子分子的基态大都取 $^1\Sigma_g^+$，交换对称性是偶性的. 而 O_2 的基态颇为特殊，是 $^3\Sigma_g^-$，交换反对称.

φ_n是交换对称的. φ_v在同核双原子分子中总是交换对称的.

因此Ψ的交换对称性，对双原子分子来说完全由 φ_e，φ_r 和 φ_I 的交换对称性来决定.

1) 核自旋为半整数的同核双原子分子

在这种情形下，Ψ 是交换反对称的. 首先考察 $I=\frac{1}{2}$ 的情形. 例如 H_2 分子，其电子基态为 $^1\Sigma_g^+$. Ψ 的交换对称性取决于 φ_r 和 φ_I. 因此 J 为偶数的 φ_r 应与自旋反平行态结合. 而 J 为奇数的 φ_r 应与自旋平行态结合(见图 7.27). 也就是说核自旋平行的 H_2 只能布居在 J 为奇数的转动态上. 而自旋反平行的 H_2 布居在 J 为偶数的转动态上. 根据 Raman 的选择定则，自旋平行态只能跃迁到自旋平行态. 自旋反平行态也只能跃迁到自旋反平行态. 另据自旋平行和反平行两者的简并度之比的公式，

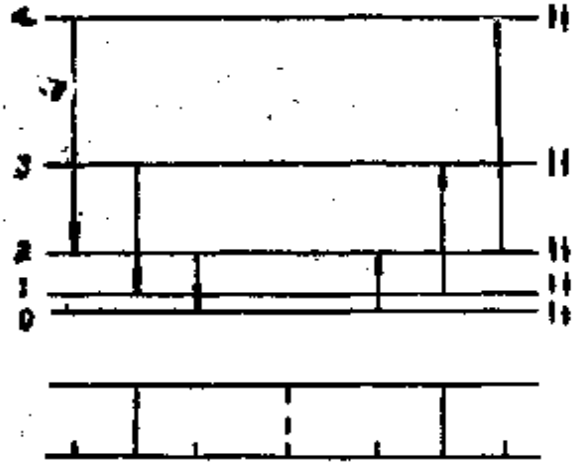


图 7.27

$$\frac{\text{自旋平行态简并度}}{\text{自旋反平行态简并度}}=\frac{I+1}{I},$$

当 $I=\frac{1}{2}$ 时，这个比值为 3．因此预计两种跃迁的强度比为 3:1

（参见图 7.27）．

图 7.28 是 $^{19}F_2$ 分子的纯转动 Raman 谱．核 ^{19}Fe 的自旋 $I=\frac{1}{2}$．根据前面的描写，I 等于奇数的转动能级之间的跃迁谱线强度应是 I 等于偶数的能间的谱线强度的 3 倍．实验结果确实如此．

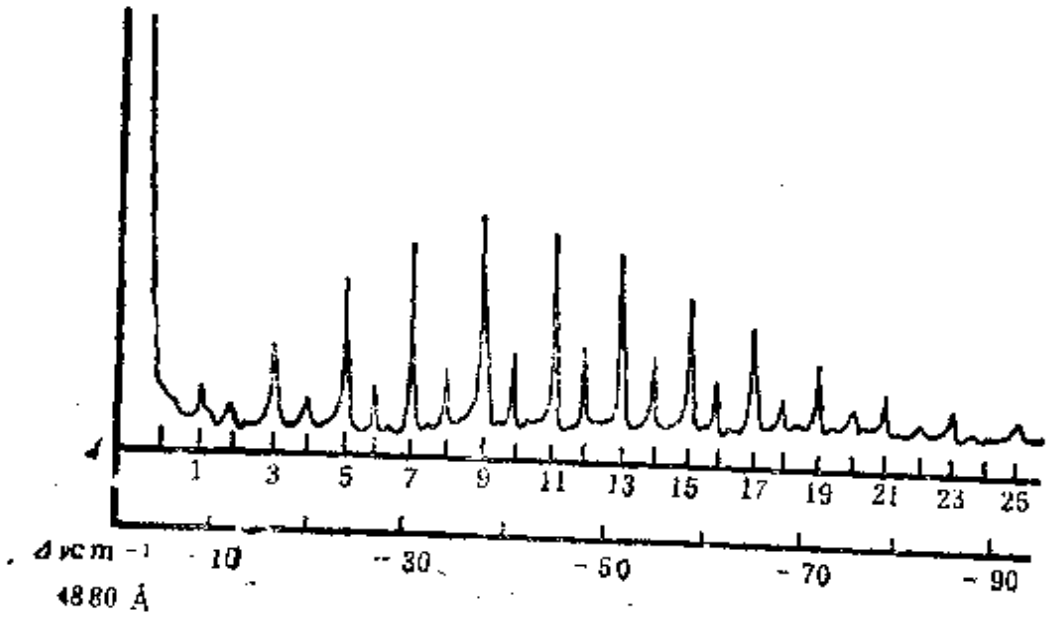


图 7.28

2) 核自旋为整数的双原子分子

对这种分子而言，波函数 ψ 是交换对称的．若 $I=0$，转动波函数和电子波函数之积应当是交换对称的．例如 O_2，它的基态电子波函数是交换反对称的．因此只有 J 等于奇数的转动能级才有布居，而 J 等于偶数的态都是空的（见图7.29）．图中的虚线表示没有布居．

图 7.30 是 $^{18}O_2$，$^{16}O_2$ 的纯转动谱，在图中可以看到两种分子都仅仅出现 J 等于奇数的跃迁．两种分子的丰度反映在它们的

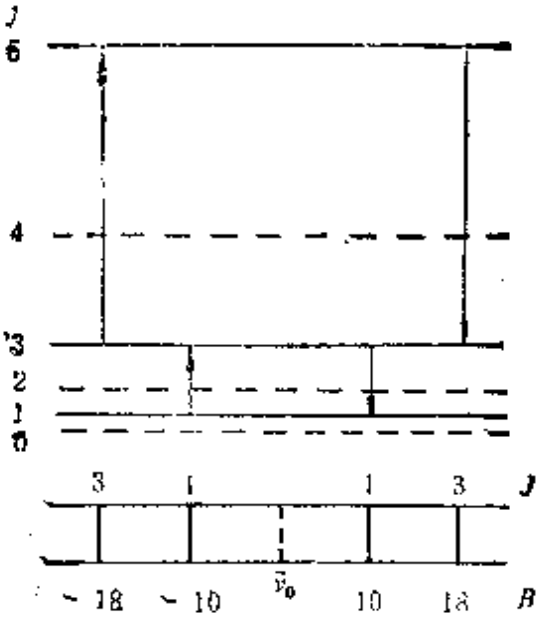

J
6
4
3
2
1
0
3
1
1
3
J
~18
~10
$\tilde{\nu}_0$
10
18
B

图 7.29

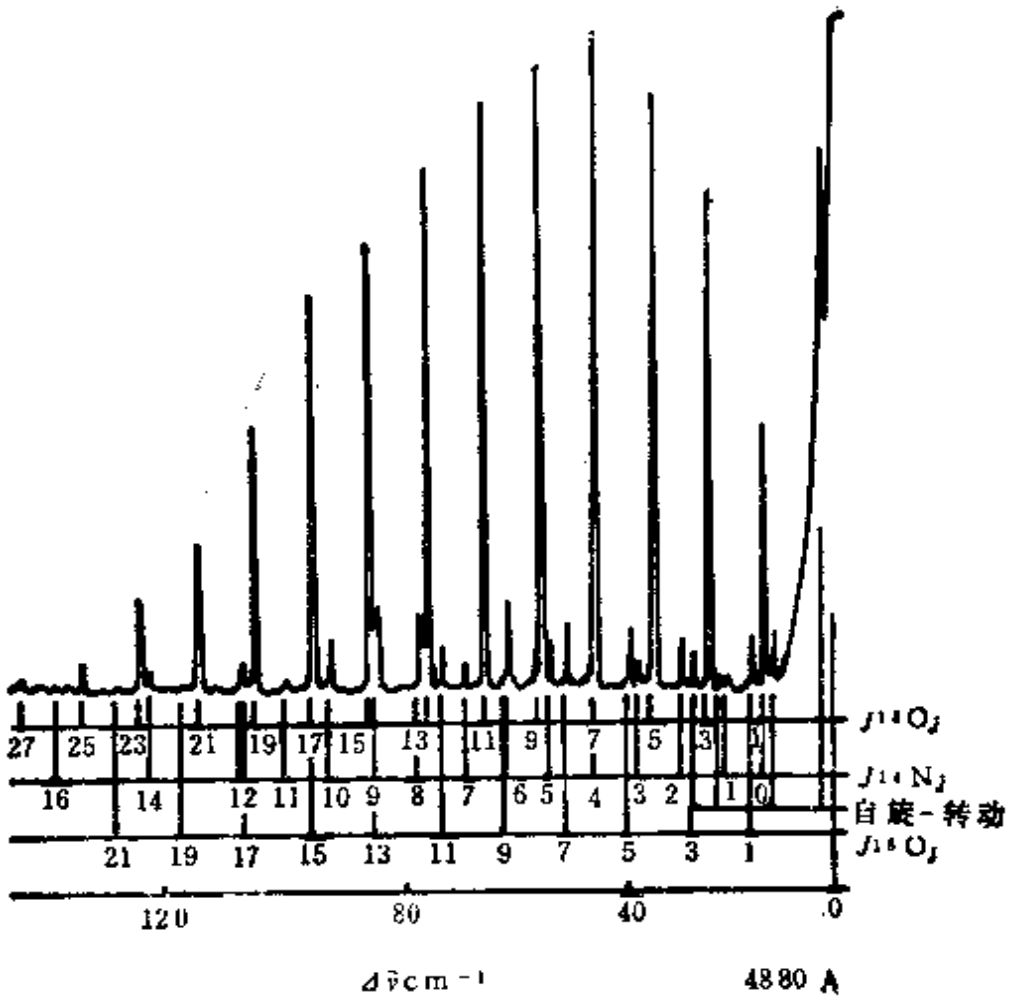

27 25 23 21 19 17 15 13 11 9 7 5 3 1
16 14 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0
21 19 17 15 13 11 9 7 5 3 1
$J_{14}O_J$
$J_{14}N_J$
自旋-转动
$J_{16}O_J$
120
80
40
0
$\Delta\tilde{\nu}$cm^{-1}
4880 A

图 7.30

跃迁强度比中．谱线峰的轮廓线反映了状态的热布居．

若$I=1$，这时要考虑到自旋的平行和反平行．如果电子波函数是交换对称的，则自旋对称态与J等于偶数相结合，反平行态与J等于奇数相结合．二者的简并度之比为2：1．因此，J为偶数的跃迁强度应是J等于奇数的跃迁强度的2倍．图7.31中$^{14}N_2$的纯转动鲜明地反映了这样的预期．在该图中还有$^{12}C^{16}O$的谱线作为参考．

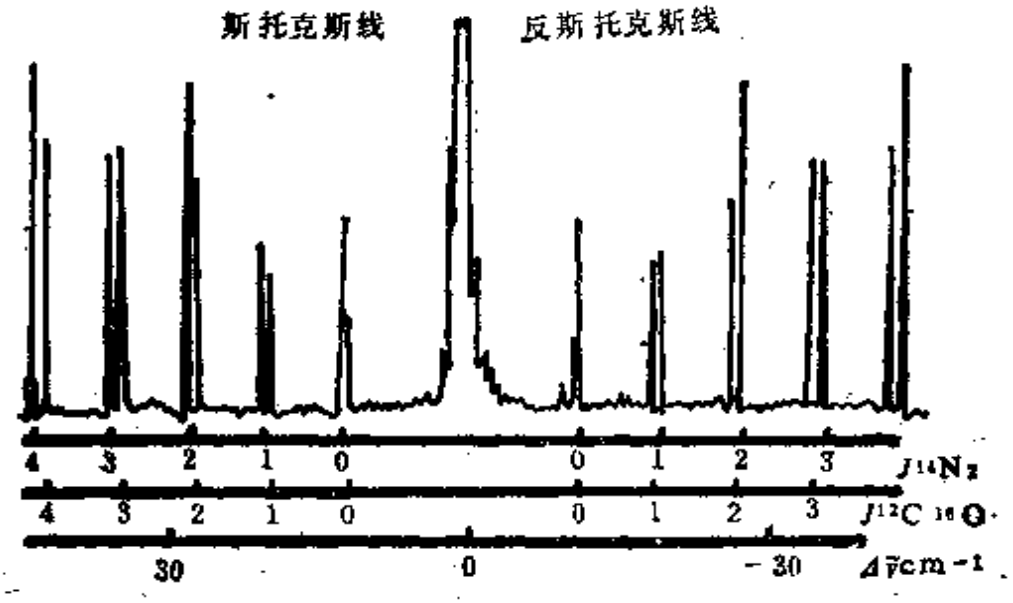


图 7.31

当这个实验首次发表时，曾引起物理学界的震惊．因为当时中子还没有发现，认为氮核是由14个质子和7个电子组成的．因此氮核的自旋应是半整数是费米粒子．拉曼散射的结果否定了这样的论断．

Raman 振动-转动谱．氚（T）原子组成的双原子分子T_2的振动-转动谱中的Q支如图7.32所示．^3T的核自旋为$I=\frac{1}{2}$．振动能级$v''=0$和$v'=1$中转动能级的容许布居是一样的，即J等于偶数的能级为单态，J等于奇数的能级为三单．因此J(奇)↔J(奇)的跃迁强度是J(偶)↔J(偶)的跃迁强度的三倍．在图7.30

中 Q_2 和 Q_3，Q_4 和 Q_5 的高度比确实近似有这种关系.

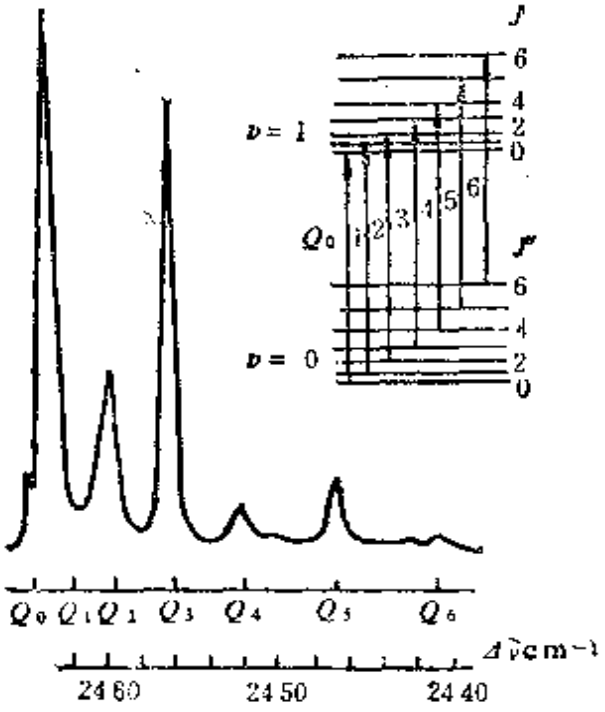


图 7.32

图 7.33 是氮分子 N_2 的 Raman 振动-转动谱. 看起来和图 7.31 形式相似. J 等于偶数的谱线比 J 等于奇数的谱线强，道理和前面的论述一样. 但是，这两张图有本质的差别. 首先，图 7.33 中央是 Q 支，而图 7.31 中相应位置是入射线；其次，从 $\Delta\nu$ 来看，在纯转动谱中是 $10cm^{-1}$ 的量级，而在振转谱中是 $2\times10^3cm^{-1}$ 的量级.

由上面的介绍可以看出：Raman 光谱有红外谱不可替代的

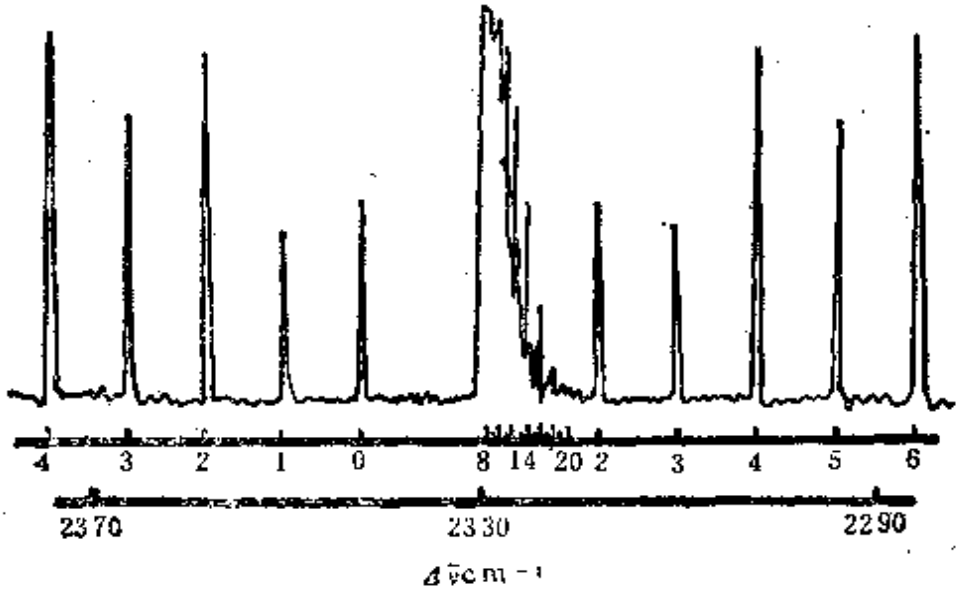


图 7.33

优越性. 它可以用来研究红外非激活的物质的振动和转动能级结构. 因此弥补了红外研究的缺口. 而红外谱也可以研究 Raman

非激活的材料．二者互相补充．除此以外，由于 Raman 谱测量的是谱线移动，只需单一光源，而红外谱需要整个红外和微波波段，这样 Raman 散射的设备可以比红外谱的设备简单得多．激光光源的引入，克服了 Raman 散射光强太弱的缺陷．目前激光光源的 Raman 谱所用的液体样品的体积仅为 $10^{-6}cm^3$，而固体样品可小到 $10^{-12}cm^3$。