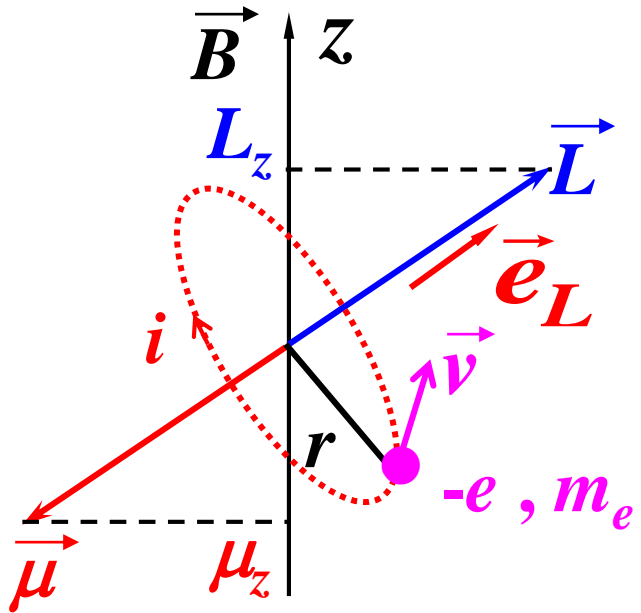


28.2 电子的自旋与自旋轨道耦合

一、斯特恩—盖拉赫(Stern-Gerlach)实验

1922年为验证角动量空间量子化而进行此实验。

(1) 角动量和磁矩的关系 $\vec{L} \rightarrow \vec{\mu}$



$$\begin{aligned}\vec{\mu} &= -i \cdot \pi r^2 \cdot \vec{e}_L = \frac{-v}{2\pi r} \cdot e \cdot \pi r^2 \cdot \vec{e}_L \\ &= \frac{-e}{2m_e} \cdot m_e v r \cdot \vec{e}_L = \frac{-e}{2m_e} \vec{L}\end{aligned}$$

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

令 $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.27 \times 10^{-24} \text{ J/T}$ — 玻尔磁子
Bohr magneton

$$\mu_z = -\mu_B \cdot m, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

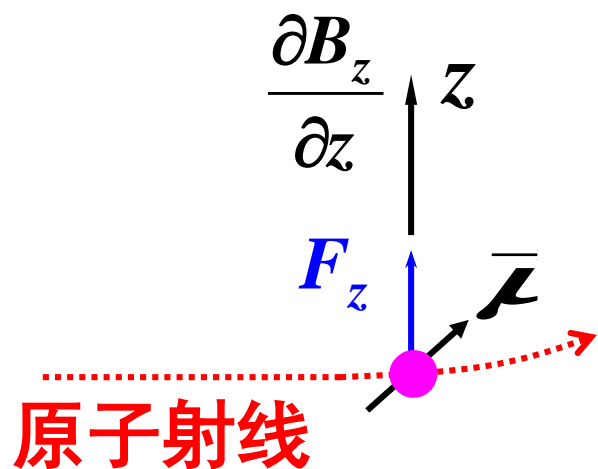
— 电子轨道磁矩的取向是量子化的

(2) 磁矩在磁场中受力

磁矩在磁场中的能量

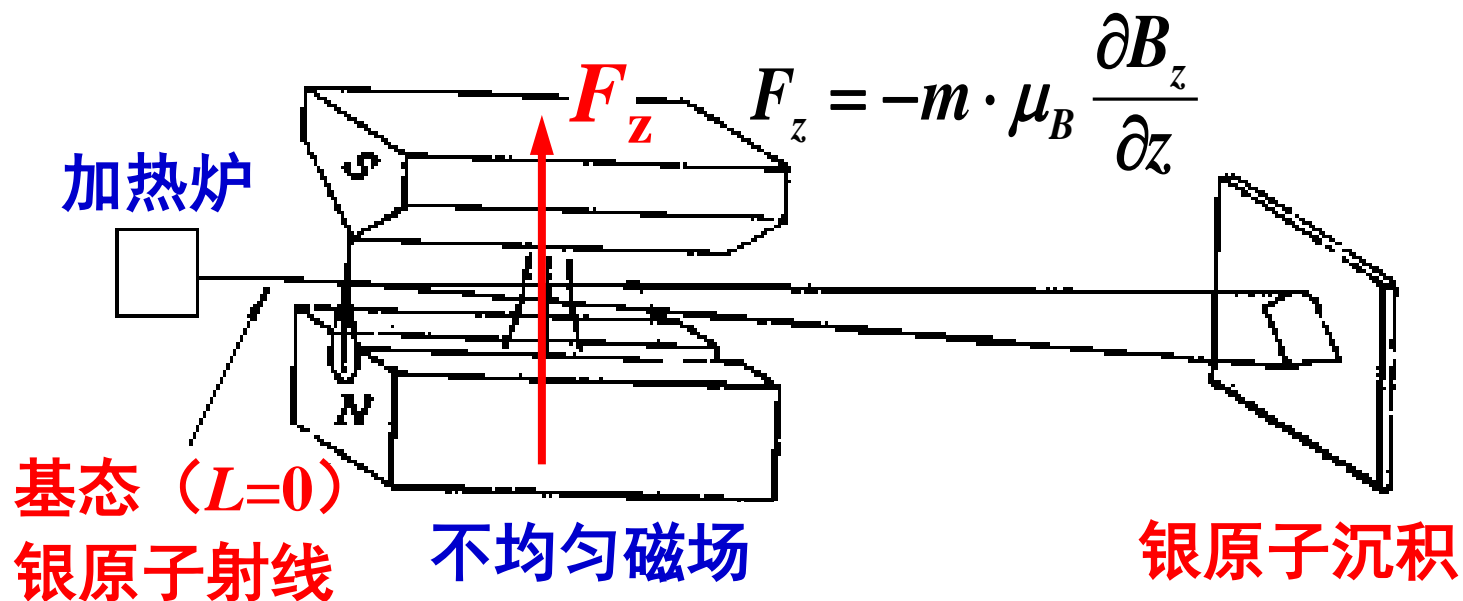
$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

$$F_z = -\frac{\partial E}{\partial z} = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z} = -m \cdot \mu_B \frac{\partial B_z}{\partial z}$$



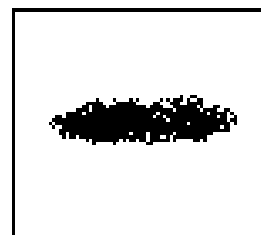
受力 F_z 也是分立的。

(3) 施特恩 — 盖拉赫实验

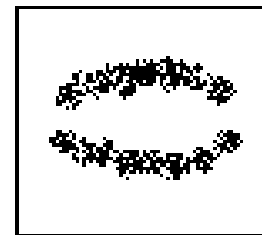


基态，轨道 $L=0$ ， $m=0$

$$F_z = -m \cdot \mu_B \frac{\partial B_z}{\partial z} = 0$$



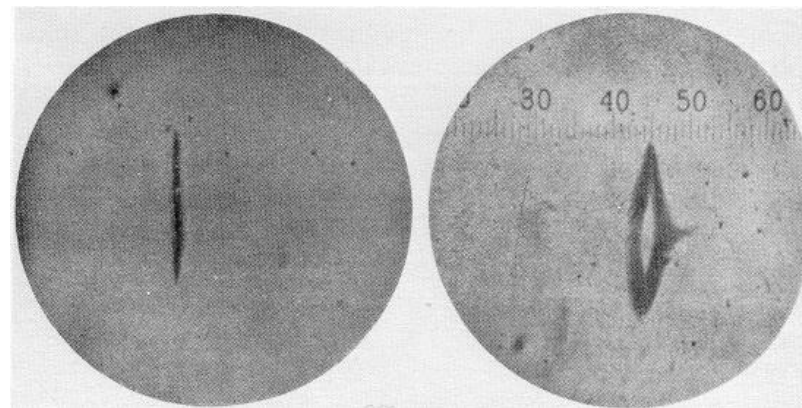
不加磁场



加磁场

银原子束不应分裂。**电子还具有其它磁矩！**

斯特恩正在观测



银原子束通过非均匀的磁场时，分裂成了两束

(4) 施特恩 — 盖拉赫实验的意义

1) 证明了空间量子化的存在

原子沉积层不是连续一片，而是**分开的线**，
说明角动量空间量子化的存在。

2) 发现了新的矛盾

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

3) 提供了原子的“态分离”技术，至今仍适用。

二、电子自旋 (electron spin)

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

1925年乌伦贝克 (G.E.Uhlenbeck) 和

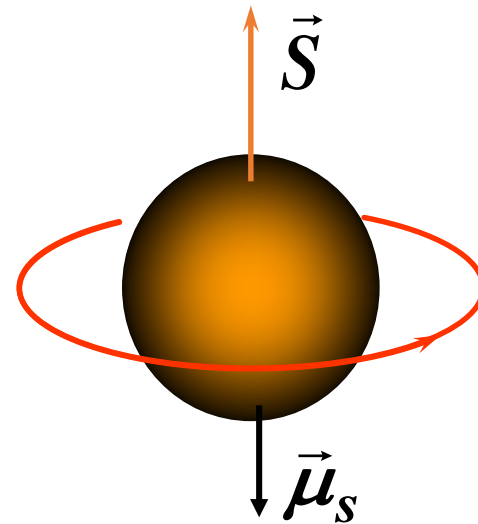
古德斯密特 (S. Goudsmit)

提出了大胆的假设：电子不是质点，有固有的

自旋角动量 \vec{S} 和相

应的自旋磁矩 $\vec{\mu}_s$ 。

电子带负电，磁矩的方向和自旋的方向应相反。

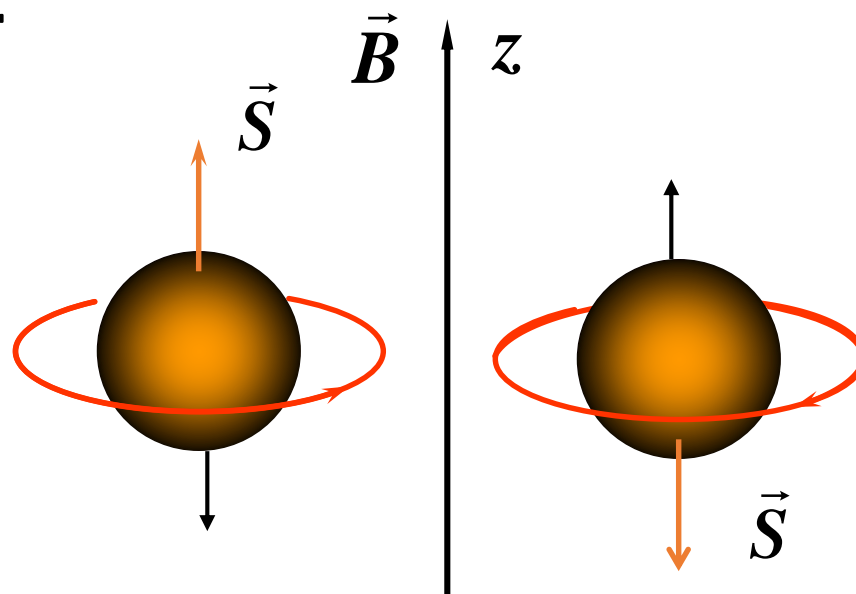




(中 , G. E. Uhlenbeck, 1900 ~ 1988)

(右 , S. A. Goudsmit, 1902 ~ 1978)

相对于外磁场方向 (z)， \vec{S} 有朝上和朝下两种取向。



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

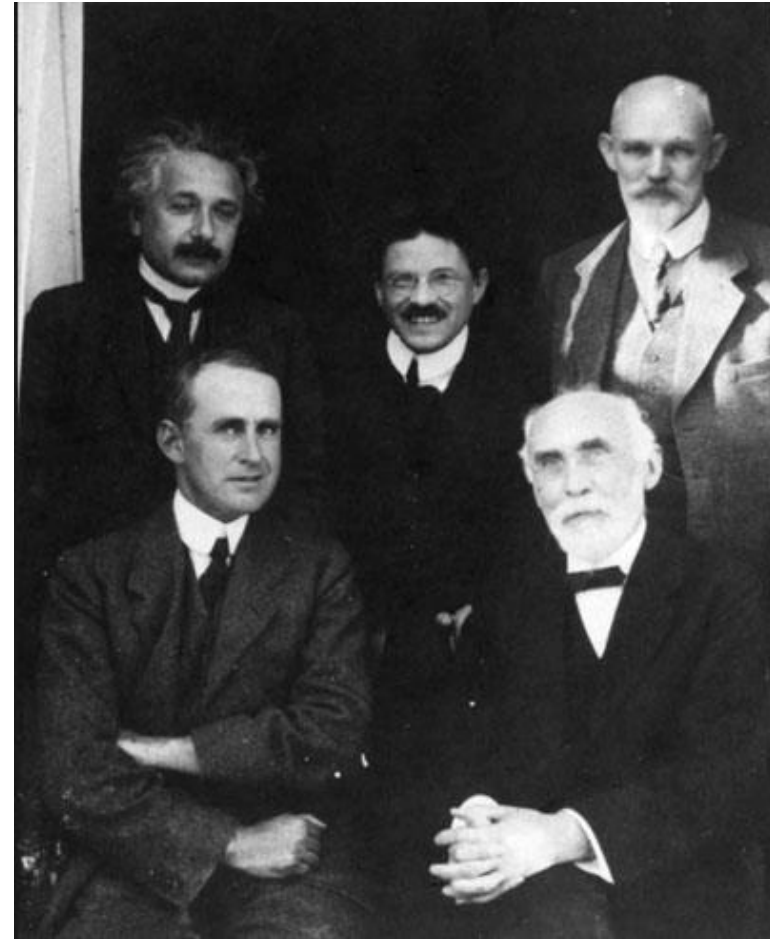
面对按经典图象理解所给出的“荒谬”结果，乌、古二人(当时不到25岁)曾想撤回自旋的论文，

但他们的导师**埃伦菲斯特(P.Ehrenfest)**鼓励道：

“You are both young enough to allow yourselves some foolishness!”

保罗·埃伦菲斯特

**(Paul Ehrenfest, 1880年
1月18日—1933年9月25
日)，奥地利数学家、物
理学家，1922年取得荷兰
国籍。**



爱因斯坦 (后左) 与德西特 (后右)、爱丁顿 (前左)、洛伦兹 (前右) 及艾伦菲斯特 (中) 的合影，1923 年 9 月 摄于荷兰莱顿天文台。

Ersetzung der Hypothese vom unmechanischen Zwang durch eine Forderung bezüglich des inneren Verhaltens jedes einzelnen Elektrons.

§ 1. Bekanntlich kann man die Struktur und das magnetische Verhalten der Spektren eingehend beschreiben mit Hilfe des LANDÉschen Vektormodells R , K , J und m ¹⁾. Hierin bezeichnet R das Impulsmoment des Atomrestes — d. h. des Atoms ohne das Leuchtelektron — K das Impulsmoment des Leuchtelektrons, J ihre Resultante und m die Projektion von J auf die Richtung eines äußeren Magnetfeldes, alle in den gebräuchlichen Quanteneinheiten ausgedrückt. Man muß dann in diesem Modell annehmen:

a) daß für den Atomrest das Verhältnis des magnetischen Momentes zum mechanischen doppelt so groß ist, als man klassisch erwarten würde.

b) daß in den Formeln, wo R^2 , K^2 , J^2 auftritt, man diese durch $R^2 - \frac{1}{4}$, $K^2 - \frac{1}{4}$, $J^2 - \frac{1}{4}$ ersetzen muß. [Die HEISENBERG'sche Mittelung²⁾].

Dieses Modell hat sich äußerst fruchtbar gezeigt und hat u. a. geführt zur Enttarnung der verwickeltesten Spektren.

§ 2. Man stößt aber auf Schwierigkeiten, sobald man versucht, das LANDÉsche Vektormodell anzuschließen an unsere Vorstellungen über den Aufbau des Atoms aus Elektronen. Z. B.:

a) PAULI³⁾ hat schon gezeigt, daß bei den Alkaliatomen der Atomrest magnetisch unwirksam sein muß, da sonst der Einfluß der Relativitätskorrektur eine Abhängigkeit des ZEEMAN-Effektes von der Kernladung verursachen würde, welche in diesen Spektren nicht wahrgenommen ist.

b) Beim LANDÉschen Modell darf man das Impulsmoment des Atomrestes nicht mit demjenigen des positiven Ions identifizieren, sowie man es nach der Definition des Atomrestes erwarten würde. (Verzweigungssatz von LANDÉ-HEISENBERG⁴⁾ — unmechanischer Zwang].

c) Bei einigen in der letzten Zeit mit Hilfe des LANDÉschen Schemas analysierten Spektren (z. B. Vanadium, Titan) stimmte das K des Grundtermes gar nicht mit dem Werte, welchen man aus dem BOHR-STONERschen periodischen System erwarten würde.

§ 3. Die obengenannten Schwierigkeiten zeigen alle in dieselbe Richtung, nämlich, daß die Bedeutung, welche das LANDÉsche Vektoren zukommt, wahr-

scheinlich nicht an Schwin-

§ 4. In beiden Auffassungen bleibt jedoch das Auftreten des sog. relativistischen Doublets in den Röntgen- und Alkalispektren ein Rätsel. Zur Erklärung dieser Tatsache kam man in letzter Zeit zur Annahme einer klassisch nicht beschreibbare Zweideutigkeit in den quantentheoretischen Eigenschaften des Elektrons⁵⁾.

§ 5. Uns scheint noch ein anderer Weg offen. PAULI bindet sich nicht an eine Modellvorstellung. Die jedem Elektron zugeordneten 4 Quantenzahlen haben ihre ursprüngliche LANDÉsche Bedeutung verloren. Es liegt vor der Hand, nun jedem Elektron mit seinen 4 Quantenzahlen auch 4 Freiheitsgrade zu geben. Man kann dann den Quantenzahlen z. B. folgende Bedeutung geben: n und k bleiben wie früher die Haupt- und azimuthale Quantenzahl des Elektrons in seiner Bahn.

R aber wird man eine eigene Rotation des Elektrons zuordnen⁶⁾.

Die übrigen Quantenzahlen behalten ihre alte Bedeutung. Durch unsere Vorstellung sind formell die Auffassungen von LANDÉ und PAULI mit all ihren Vorzügen miteinander verschmolzen⁷⁾. Das Elektron muß jetzt die noch unverstandene Eigenschaft (in § 1 unter a) genannt), welche LANDÉ dem Atomrest zuschrieb, übernehmen. Die nähere quantitative Durchführung dieser Vorstellung wird wohl stark von der Wahl des Elektronenmodells abhängen. Um mit den Tatsachen in Übereinstimmung zu kommen, muß man also diesem Modell die folgenden Forderungen stellen:

a) Das Verhältnis des magnetischen Momentes des Elektrons zum mechanischen muß für die Eigenrotation (doppelt so groß sein als für die Umlaufbewegung⁸⁾).

b) Die verschiedenen Orientierungen vom R zur Bahnebene (oder K) des Elektrons muß, vielleicht in Zusammenhang mit einer HEISENBERG-WENTZEL'schen Mittelungsvorschrift⁹⁾, die Erklärung des Relativitäts-doublets liefern können.

G. E. UHLENBECK und S. GOUDSMIT.

Leiden, den 17. Oktober 1925.
Instituut voor Theoretische Natuurkunde.

¹⁾ W. HEISENBERG, Zeitschr. f. Phys. 32, 841, 1925.

²⁾ Man beachte, daß man die hier auftretenden Quantenzahlen des Elektrons den Alkalispektren entnehmen muß. R hat also für jedes Elektron nur den Wert 1 (in LANDÉscher Normierung).

³⁾ Z. B. wird nun auch die Bedeutung des HEISENBERG'schen Schema III — worin —

乌伦贝克和古德斯密特发表的电子自旋论文



1924年埃伦菲斯特（右三）与他的学生合影。左二是古德斯密特，右一为费米。右二是最先提出电子自旋的克勒尼希。左三廷贝亨（Jan Tinbergen）后来成为第一届诺贝尔经济学奖获得者。

在旧中国重男轻女的环境里,王明贞自强不息,发奋努力,从中学到研究生院,她的学习成绩一直优秀. 1938年,王明贞留学美国 Michigan 大学,师从 G. E. Uhlenbeck 教授. 1925年荷兰莱顿大学的两位年青人 S. A. Goudsmit 和 Uhlenbeck 在博士学习期间提出电子自旋的假设,成功地解释了塞曼效应和原子光谱的精细结构,这在量子力学发展史上是一个里程碑. 起初, Goudsmit (吴大猷的博士导师) 打算做王明贞的博士论文导师, 因为王明贞在他讲授的理论力学课的表现给他留下了深刻的印象. 后来, 因为接受了美国麻省理工学院雷达实验室领导理论部的邀请, Goudsmit 就把王明贞介绍给 Uhlenbeck

1940年秋,王明贞在 Uhlenbeck 指导下研究 Boltzmann 方程的解,并研究统计物理中的一些基础问题.她首次独立地从 Fokker - Plank 方程和 Kramers 方程中推导出自由粒子和简单谐振子的布朗运动.

1942年春,她获得了博士学位.博士论文的部分内容,发表在 1945 年《现代物理评论》一篇综述论文——“布朗运动的理论”.这篇论文不仅详尽地分析了耦合谐振子的布朗运动特性,而且对随机过程做了完整的科学分类,至今仍被科学界采用.



1943 年王明贞在美国

(1906 .11.18—2010 .8 .28)



1995 年姐弟三人

十弟王守武(左), 十二弟王守觉(中)

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

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

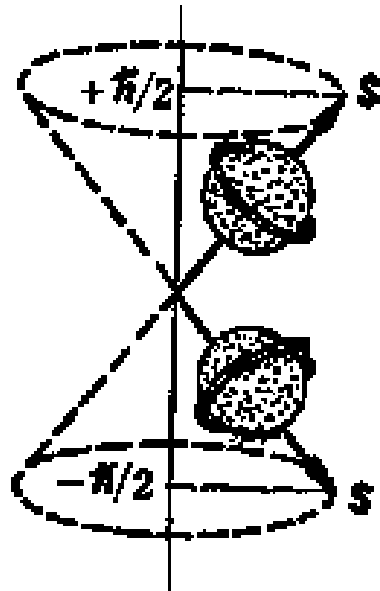
$$l = 0, 1, 2 \dots (n-1) , m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

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

s — 自旋量子数, m_s — 自旋磁量子数

类似 m 有 $2l+1$ 种取法, m_s 应有 $2s+1$ 种取法。

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



$$\rightarrow m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$$

$$S = \sqrt{s(s+1)} \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$$

$$S_z = m_s \hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar$$

电子自旋是一种 “内禀” 运动, 不是小球自转。

与自旋相联系的电子磁矩记为 μ_s , μ_s 与自旋角动量 s 之间的关系写做

$$\mu_s = -g_s(e/2m)s$$

式中的 g_s 是电子磁矩的 g 因子.

按照狄拉克的相对论量子力学理论, g_s 应精确地等于 2, 但是后来测量结果是

$$g_s = 2.002\,319\,3\dots$$

量子电动力学能够解释此现象. 所以, 精确测定 g_s 值, 也是与量子电动力学理论相互验证的一项重要研究课题. 一般应用可取 $g_s = 2$.

自旋磁矩:

$$\mu_{sz} = -2\mu_B \cdot m_s, \quad m_s = \pm 1/2$$

$$\mu_{s,z} = \mp \mu_B$$

三、电子的自旋轨道耦合

电子绕核运动时，既有轨道角动量 \vec{L} ，又有自旋角动量 \vec{S} ，而且二者有相互作用，这时电子状态和总角动量 \vec{J} 有关。

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

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

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

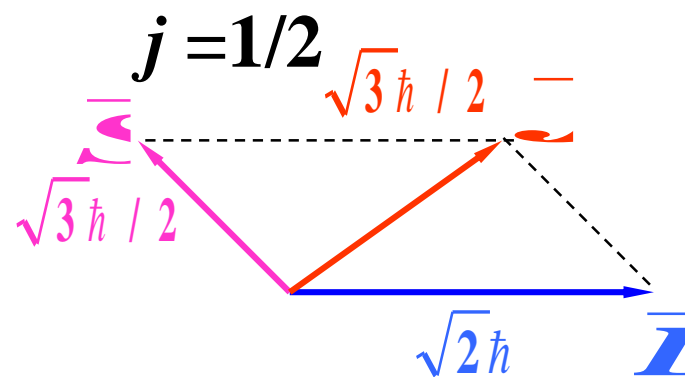
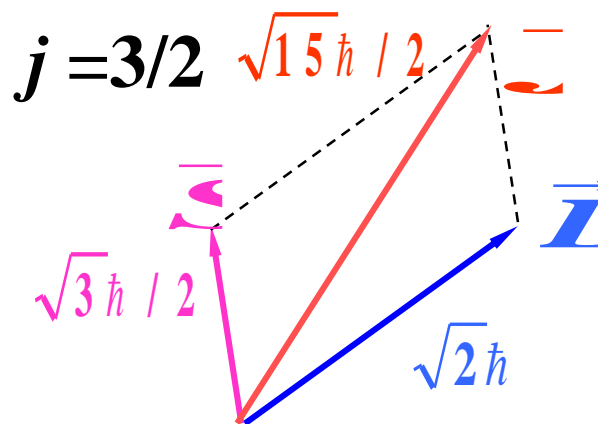
$l \neq 0$ 时， $j = l + s = l + 1/2$ ，或 $j = l - s = l - 1/2$

(\vec{L} 、 \vec{S} 平行)

(\vec{L} 、 \vec{S} 反平行)

例如 $l=1$ 时, $L = \sqrt{1(1+1)} \hbar = \sqrt{2} \hbar$, 而 $S = \sqrt{3} \hbar / 2$,
 $j = l \pm s = 1 \pm 1/2 = 3/2, 1/2$, $J = \sqrt{15} \hbar / 2, \sqrt{3} \hbar / 2$ 。

经典矢量耦合模型图为:



考虑到自旋轨道耦合, 原子的状态可表示为:

轨道角动量量子数 l 的代号:

$l = 0, 1, 2, 3, 4 \dots$ 对应 $S, P, D, F \dots$

n j
 主量子数 总角动量量子数

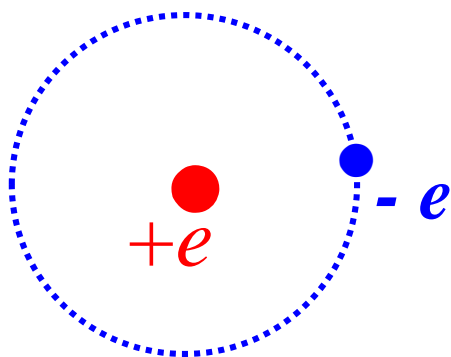
如: $\left. \begin{array}{l} n = 3 \\ l = 1 \\ j = 3/2 \end{array} \right\} \text{ — } 3P_{3/2}$

$l=0, 1, 2, 3$ 的电子轨道分别被标记为 s^- , p^- , d^- , f^- 轨道, 这是由对原子发光光谱的标记得来的. 其中, s 来自 *schärfe* (较明锐的), p 来自 *prinzipielle* (主要的), d 来自 *diffusiv* (弥散的, 相应的谱线较宽), f 来自 *fundamentale* (基本的, 重要的). 由于这几个德语词对应的英文词 *sharp*, *principle*, *diffuse* 和 *fundamental* 实际上可能就来自相应的德文词, 首字母自然也相同, 因此, 很少有人注意到他们的德语来源. 在 s , p , d , f 以后的就按照英文字母顺序排下去, 没有什么特别的意思了. 曹则贤, 物理, 37 (9), 678, 2008

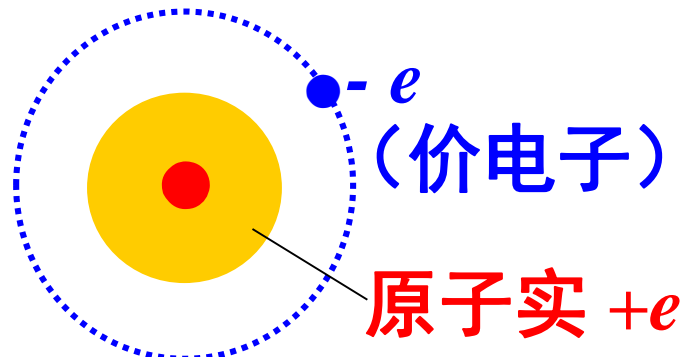
薛定谔在20世纪20年代曾说: “人们学习德语是为了用物理学的母语研究物理学。”

四、碱金属原子光谱的双线

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



H原子



碱金属原子

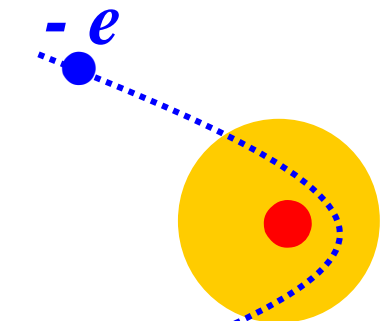
但是与氢原子不同的是，碱金属原子能级除
与 n 有关外，还与 l 有关，所以光谱也与氢有差别。

(1) 碱金属能级 E_{nl}

轨道角动量影响能级的因素主要有两方面：

1) 轨道贯穿

对于不同的 l ，有不同的电子云分布，分别相应于不同的“轨道”。对于 l 较小的轨道，

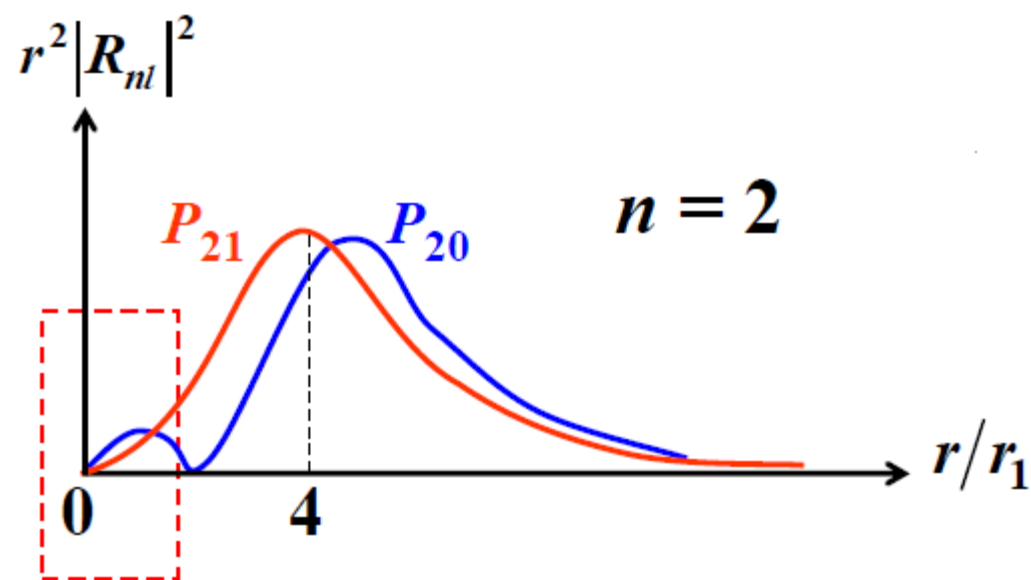


轨道贯穿

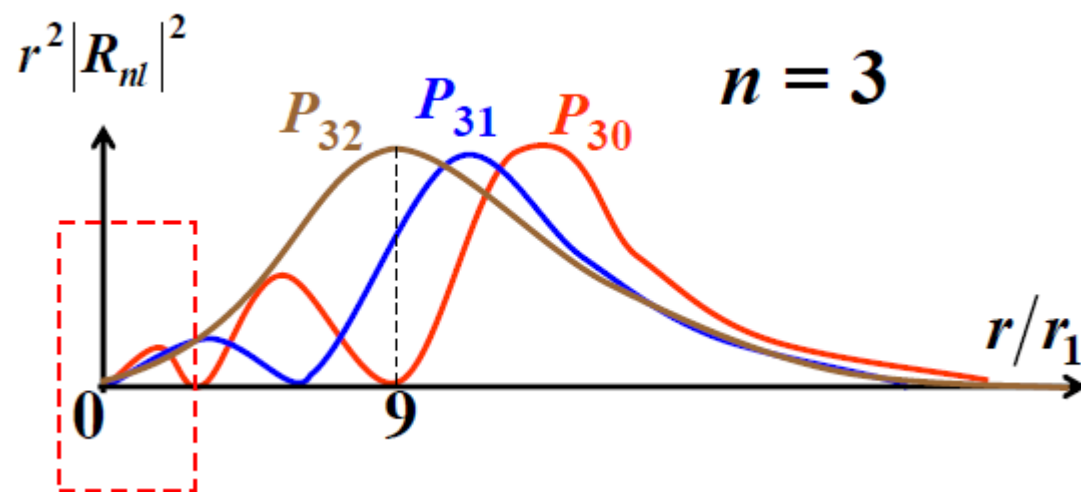
电子有可能进入原子实，这称为**轨道贯穿**。

轨道贯穿使电子感受到了更多正电荷的作用，因此能量要降低。

n 相同,
 l 不同的电子径向
概率分布。
分析非常靠近
原子核的情况:

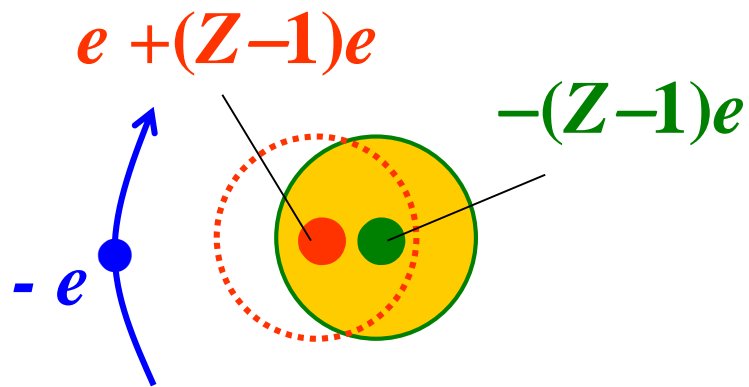


l 小的靠近
核的概率大,
能量低。



2) 原子实极化

价电子对原子实中负电荷的排斥，使原子实负电荷的重心向远离电子方向移动，造成了原子实的极化。原子实中所有电子电荷的和为



原子实极化

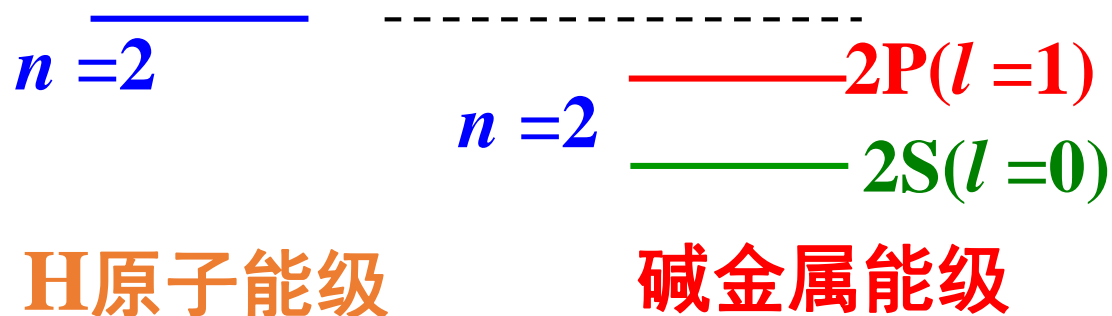
$-(Z-1)e$ ，电荷重心偏移后，这部分负电荷与原子核中相应部分的等量正电荷形成了一个指向价电子的偶极子，

这使得价电子附加了一部分负的电势能。

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

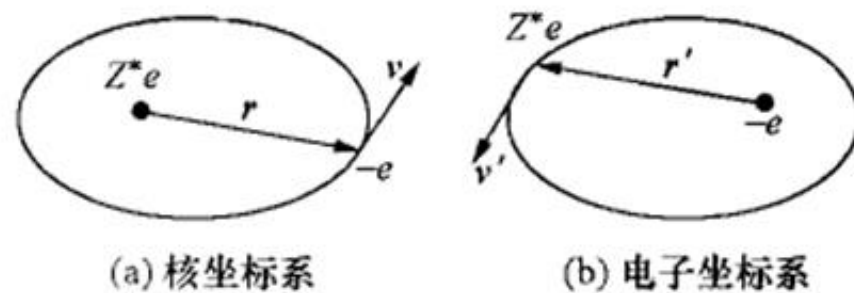
碱金属的能级公式可表示为：

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



(2) 碱金属光谱的精细结构

原子中的电子在原子核产生的电场中快速运动. 根据电磁学原理, 它将感受到一个磁场的作用. 电子又具有磁矩, 因而将与这个磁场作用. 这就是自旋轨道相互作用. 先从电子坐标系来分析. 设原子核带有效电荷 Z^*e . 在以电子为静止原点的坐标系中, 原子核以速度 $\mathbf{v}' = -\mathbf{v}$ 相对于电子运动, \mathbf{v} 是电子相对于核的速度. 按毕奥-萨伐尔定律, Z^*e 的运动将在电子所在处产生磁场 \mathbf{B} :



两种坐标系

$$\mathbf{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{-Z^*e\mathbf{v}' \times \mathbf{r}'}{r'^3} = \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{Z^*e}{mr^3} (\mathbf{r} \times m\mathbf{v}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z^*e}{mc^2 r^3} \mathbf{l}$$

式中应用了关系 $\mu_0\epsilon_0 = 1/c^2$, $\mathbf{v}' = -\mathbf{v}$, $\mathbf{r}' = -\mathbf{r}$ 及 $\mathbf{r} \times \mathbf{p} = \mathbf{l}$, 其中 \mathbf{l} 是电子的轨道角动量.

在磁场 \mathbf{B} 中,电子磁矩 μ_s 与 \mathbf{B} 的相互作用能是

$$\Delta E = -\mu_s \cdot \mathbf{B} = \frac{e}{m} \mathbf{s} \cdot \mathbf{B} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z^* e^2}{m^2 c^2 r^3} \mathbf{s} \cdot \mathbf{l}$$

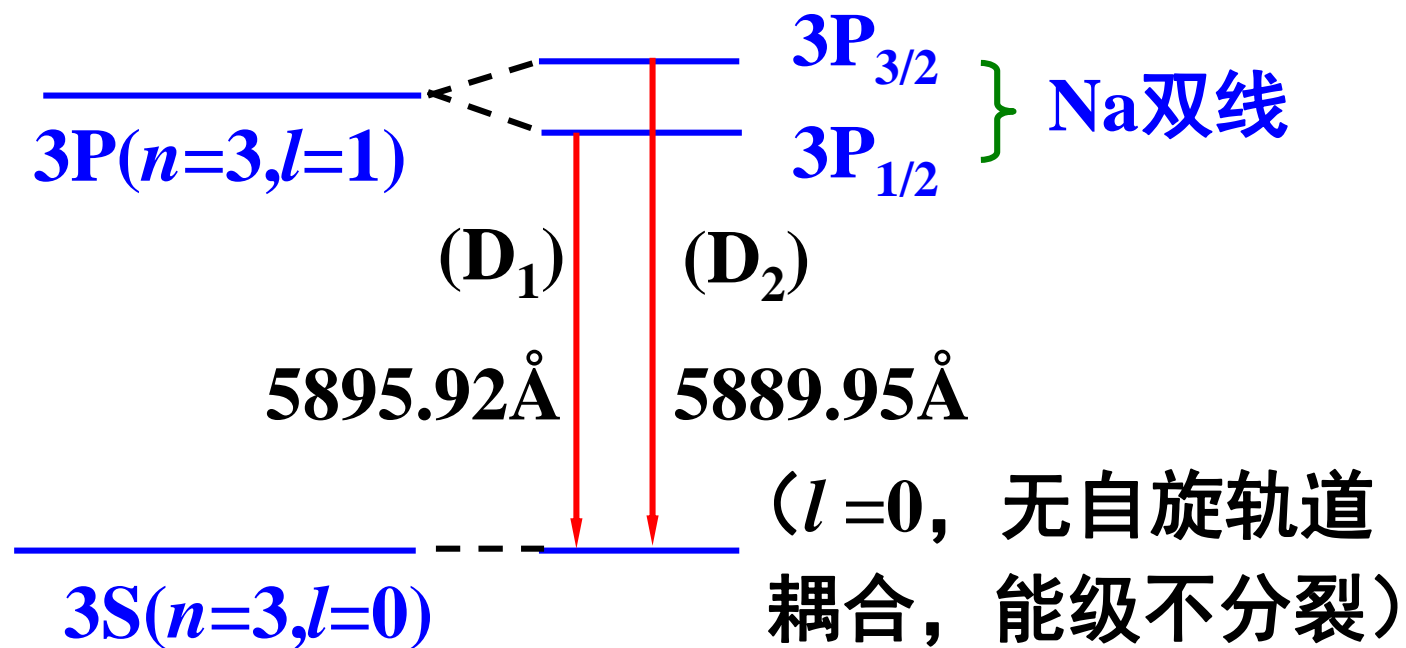
这个结果,还要变换到以原子核为坐标原点的坐标系中去. 这个过程不予详述,其结果是上式右边需乘以 1/2,即

$$\Delta E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z^* e^2}{2m^2 c^2 r^3} \mathbf{s} \cdot \mathbf{l}$$

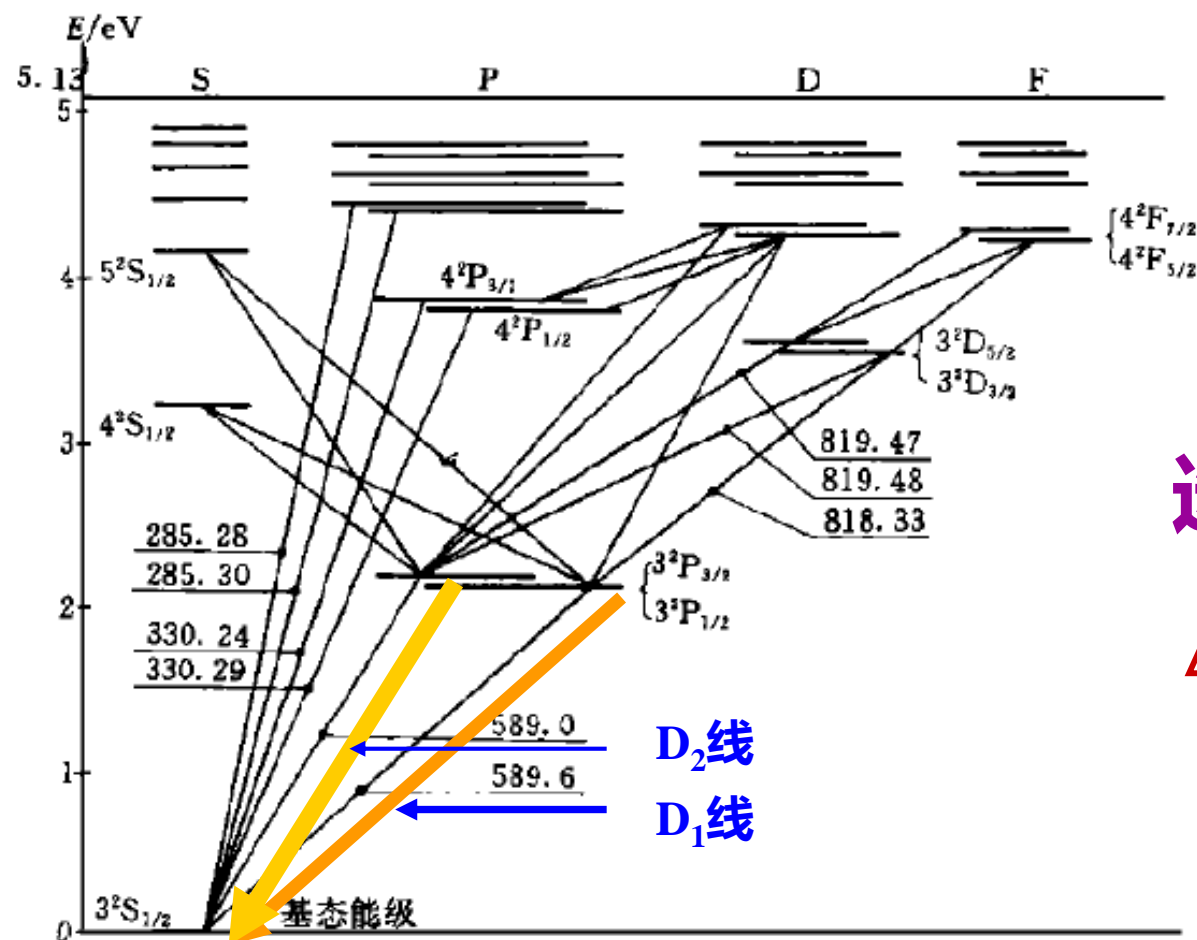
即电子的“轨道”运动使电子感受到原子实围绕它转而产生的磁场,从而引起附加磁能,称为自旋轨道耦合能。

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

钠光谱的精细结构 (fine structure) :



碱金属的双线实验也是促使乌仑贝克和古兹米特提出电子自旋假设的根据之一。



选择定则

$$\Delta l = \pm 1$$

钠原子的能级和光谱(未按比例)。纵坐标能量以 eV 为单位,谱线以 nm 为单位

例28.6 下述原子态符号中,哪些可以是碱金属原子的原子态:

- (1) $1S_{1/2}$, (2) $2S_{1/2}$, (3) $2S_1$, (4) $P_{5/2}$,
(5) $3F_{5/2}$, (6) $3D_{3/2}$, (7) $2P_{3/2}$, (8) $4D_{1/2}$.

解: 只有(2)、(6)、(7)可以是碱金属的原子态, 其它都不可能, 其理由如下。

(1) n 不可能等于1, 内层轨道已被电子占满

(3) j 不能为整数

(4) j 不大于 $l+1/2$

(5) l 不大于 $n-1$

(8) j 不小于 $l-1/2$

28b结束