第十二讲

主要内容：

（1）氢原子的精细结构

（2）塞曼效应

*氢原子的精细结构*

**氢原子的精细结构**是指我们在氢原子的哈密顿量

的基础上增加一些物理上真实的微扰。换句话说，氢原子的哈密顿量忽略了一些物理图景，而这些物理图景对给出氢原子更精细的能级分布是重要的。我们马上就会看到，精细结构哈密顿量导致能级产生微小变化，而这个变化相比于原始的能级是量级的。在接下来的讨论中，我们就只考虑能级的一阶变化。

第一个必须考虑到的便是**相对论效应**。一个量纲分析可以给出电子的“速度”值：

因此我们应该考虑动能的下一阶修正，这相对于原始动能是量级的：

我们立刻可以给出微扰哈密顿量：

但我们非常容易发现氢原子是一个高度简并的系统！如何选取将对角化的“好”基是一个表面上极其困难的问题。我们可以先试着看一看简并空间中的

（回顾一下，氢原子的能级只依赖于，因此相同的态都是简并空间中的元素）是怎样的形式。一个启发性的解决方式是

因此

但是如果我们在坐标表象写出诸如这样的计算时，我们就会发现角向积分出现了

因此，我们得到

也就是在每一个简并的本征空间已经自动对角化了！这说明我们原来选取的共同本征态基就是“好”基。我们也许只能感激上帝，因为但凡微扰哈密顿量的形式不是这样的巧合，我们就必将被埋葬于重简并带来的巨大计算中。

这时，我们便可以代入上次习题中得到的公式，进而给出能量的微扰：

这里我们使用了

请注意，这一微扰仅仅解除了对不同的简并，没有解除对的简并——实际上，我们会发现任何球对称的微扰都不能解除的简并。但是就如同我们上节所说的原因，我们只关心一阶微扰，因此只要我们的基满足一阶的“好”基要求（即被对角化）即可。

另外一个重要的、同阶的效应是所谓**自旋-轨道耦合（Spin-Orbit Coupling）**。我们知道电子是自旋1/2的粒子，但是这个体系中在零阶并没有磁场，因此这个自旋形同虚设；但是在相对论的修正下，电子将感受到磁场。为了直观理解这一点，也可以经典地想象在所在电子的参考系中，原子核（即质子）的圆周运动产生了一个磁场。

严格地，我们先考虑经典的运动。如果电子以速度在原子核产生的电场中运动，那么它会感受到首阶的磁场：

（这里是电子电量的大小，它是一个正数）这时，必然产生一个附加的能量项，它描述了电子的自旋被这个磁场作用的结果：

利用电子的旋磁比：

其中（值得一提，更高级的理论可以计算出的近似值，也被称为**电子反常磁矩**，它的首阶是量级的）。因此，我们在考虑首阶近似的情况，可以取

这样，我们可以写出

从这一结果我们便能看出为什么这一效应被称为自旋-轨道耦合：电子的自旋角动量和轨道角动量共同体现在这个哈密顿量内。同时，这个纯粹经典推导得到的哈密顿量是厄密的，因此我们稍作修改就可以将其直接推广到量子情形：

这里我们引入了张量积记号，这是因为和经典不同，粒子的轨道角动量和自旋角动量处于不同的希尔伯特空间。引入电子的自旋后，氢原子的**完整量子态**是

这些基矢对应的是这一组CSCO的共同本征态：

直到这里，一切都十分美好——除了结果是**错误的**之外。如果按照这个公式，得到的能级劈裂结果将是**实验测量的两倍**。为什么会这样？问题来自于上面的这个表达式：

如果我们还记得这一点在经典中是如何推出的，我们实际上是由

这个力矩推出的结论。但是**电子的参考系坐标轴方向并不是固定的**：它的坐标轴实际上是旋转着的。这一点被称为**托马斯进动**。因为这和量子效应关系不大，我们已经将具体的推导留在了上一次的习题中。其结论便是电子参考系的坐标轴旋转的（零阶）角速度，我们将会看到它带来了**同阶**的能量修正：

这时，我们建立起电子参考系的方程：

而

因此正确的**地面系**表达式是

因此这给出

这才是正确的**自旋-轨道耦合哈密顿量**。对应到量子情形，这就是

接下来，我们考察这个哈密顿量带来的微扰。如果明确了所处的不是一个希尔伯特空间，我们就可以进一步重写为

并且认为彼此对易。如何将这个逆天的哈密顿量对角化？一个启发性的写法是

这时，可以发现：这不就是**角动量的加法**吗？令，我们只需构造

的共同本征态，就可以对角化。但是他们三个并不构成CSCO，我们还需引进另一个可观测量来确定本征态。容易想到我们就取耦合基：取

的共同本征态。由此立刻可以给出

自旋-轨道耦合**破解了对的简并**，这使得原有的不再是“好”基；但是我们发现对于仍然存在简并——简并没有被一阶微扰完全解除。但同样由于我们上节所说的原因，我们只关心一阶微扰，因此只要我们的基满足一阶的“好”基要求（即被对角化）即可。因此，能级的一阶微扰是

结合之前我们的计算结果：

值得一提，的时候这一表达式没有意义——直观上它应该是0（因为），但是算出来又不是0。巧合的是，这刚好和正确答案吻合。这和某一个叫做**达尔文项**的附加修正有关，这一个修正没有明确的物理意义——它是更复杂的理论（即狄拉克的相对论电子理论）的非相对论展开导致的。因为这一项含有，所以只有在的时候，它才起到作用。

现在，我们可以把这两个部分加起来了。看起来神奇的是，**相对论修正**（来自于相对论理论）和**自旋-轨道耦合**（来自于粒子的自旋感受到的磁场）两个完全不同的物理机制具有相同量级的修正贡献；并且它们的修正之和恰好可以写为一个极其简单的形式：

其中最后的一步变形来自于一些无聊的数学计算，注意到。最终的结果令人惊讶——这不仅对简并，还对也简并！这一点似乎蕴含着这一体系背后更神奇的规律。实际上的确如此：在狄拉克的**相对论性电子理论**中，上面表达式对应着严格能级的阶展开的结果。

最后，我们可能引入一些光谱上的术语：S,P,D,F，……分别代表。在此基础上，我们加入角标代表的数值，并在前面标注值。因为能级对于简并，我们无需；同时，因为电子的自旋总是，因此我们也可以不标注。将所有能级如此表示，便形成了右边的**氢原子精细结构能级图**。从图中看，比如

就代表了的量子态。可以根据公式计算它的能量：

（可以发现，精细结构的扰动总是使得能量下降）同时，也可以确定简并度（即对的重简并）。

*塞曼效应*

**塞曼效应（Zeeman effect）**是指将原子放置在均匀外磁场中，并观察谱线的劈裂。在历史上，正是在所谓**反常塞曼效应**中人们首先猜想电子具有自旋。

在开始计算之前，我们必须提及我们计算的背景。当我们施加一个外磁场时，我们必须将其大小和我们在前面所提及精细结构所带来的**内磁场**比较：

如果，那么我们可以认为外磁场对应的哈密顿量是在自旋-轨道耦合基础上的微扰（也就是说精细结构已经将简并解除之后的微扰）；而如果相反，我们必须在构造外磁场对应的哈密顿量的本征态的基础上，再考虑自旋-轨道耦合带来的非简并微扰。最后，如果二者大小相近，我们就需要找到自旋-轨道哈密顿量和外磁场哈密顿量总和的本征态。一般来说这个问题就变得极其复杂，我们因而无法一般地求解，只能对比较小的本征空间手动计算。

接下来，我们首先考虑外磁场的哈密顿量的形式。在自旋空间的部分是显然的：

这里假设磁场沿着方向。而在坐标空间，我们引用之前得到的磁场中粒子的哈密顿量：

我们试着化简：

但是

和

因此

但是作为微扰，我们一般总是舍弃第二项——它被称为**非线性**（或**二次**）塞曼效应。实际上，这一项和原子的**抗磁性**相关。

这样，我们写出了完整的哈密顿量：

其中

接下来，我们进行讨论。

**情况1**：。这也被称为**弱场塞曼效应**。这时，我们以精细结构为主要，取“好”基为

我们一般略写，因为不同之间能级本身就不同，在首阶微扰下不会互相影响。这些基矢对应的能级对和存在简并。

如何对角化？我们可以首先举一个例子。对的态，存在简并和。我们需要的本征态是在这个4维本征空间（对应空间维度为2，对应空间维度为2）内的线性组合，使得对角化。我们先取出基矢：

从这些我们很容易看出：上面四个态都是的本征态；是的本征态；不是的本征态。但是尽管如此，我们依然发现

（你可以几乎不需任何计算就验证这一点）。因此，在我们的本征空间内就直接是对角化的。

仔细观察，我们可以发现这件事情发生的原因——和都是对易的，因此如果

那么

也就是保持了的本征值。同时，对于不同的，和具有不同的本征值，因此和一定正交。

请注意，**这一思想很有用**：假设我们目前的简并空间内部的基矢可以被一组对易的可观测量区分（即每一个基矢都是他们的公共本征态，且本征值不全相同），那么如果待对角化微扰哈密顿量和全部对易，那么我们就可以断言在我们的简并空间内部是对角的。我们管这样的区分简并空间基矢并且和对易的算符称为**“好”算符**，因为它的本征基矢就是**“好”基**中的元素。“好“算符的本征值也被称为**”好“量子数**。

让我们再回到原始的问题。基矢的本征值对于简并，对应着的共同本征态。但是待对角化哈密顿量同时和对易，因此是“好“算符，也就是：

**在原始基矢下面就已经是对角化的！**

这样，我们就只需要计算对角的矩阵元

有几个方法可以计算这个表达式。我们会把比较有意思的放在习题中再介绍。在这里，我们考虑剥蒜的方式。在角动量的加法，我们已经提及

和

因此，立刻可以求出

其中代表，代表。因此，可以求出能级劈裂：

其中具有磁矩的量纲，称为**玻尔磁子**。而

被称为**朗德因子**。注意这里的等式不仅仅是数学上的一个等价变形，而且还蕴含着深刻的物理意义，我们会在习题中提及。

这类塞曼效应的能级劈裂形式可以由下图（以的劈裂为例）看出。

接下来，我们讨论另外一个可以求解的情况，即外磁场远强于内磁场。

**情况2：**。这也被称为**强场塞曼效应**。这时，我们以外磁场哈密顿量为主要：

可以看出这恰好对于我们原先的非耦合基——“好”基是

这对应的相对于氢原子原始能级（**不包括精细结构**）的修正是

（这里代表外场）可以看出，能量对保持简并，此外还对和简并。这时，我们将精细结构作为微扰引入：

因为这个哈密顿量在简并空间内部和对易，因此还是“好“算符。我们进一步只需考察的二维简并空间。在这一空间中，我们可以写出

因此，我们可以发现简并的和实际上并不会使得不对角。因此我们只需计算

总的精细结构修正是（加上相对论修正）

（其中，的时候，我们必须用原来的精细结构的公式。这会给出括号中第2项的正确数值是1）

此时，氢原子的能级就成为了

讨论了这两个情况之后，在剩余的情况（即和大小相近）中，我们必须在的非耦合基下面考虑一个整体的微扰：

可以发现，仍然是“好”算符，因此我们可以用标记剩下的简并空间的基矢，同时把替换为在状态下的期待值。同时，的后者自动对角化，因此我们只需在这个基下写出矩阵元

这个矩阵依然没有那么恐怖，因为

所以它是稀疏的，即大部分矩阵元都是零。我们在此不再继续计算，而是将它留为习题。

最后，我们做一个总结。回顾整个求解的过程，我们可以列出如下的表格。请参考这一表格并重新回顾我们的推导。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 类型 | 弱场 | 强场 |
| 基本哈密顿量 | 注意，相对论修正的哈密顿量不一定很强，但是它和、的每个分量都对易，因此总是对角化的，和我们的问题无关。 | |
| 主导哈密顿量 |  |  |
| 次要哈密顿量 |  |  |
| “好”算符 |  |  |
| “好”基 |  |  |
| 对哪些量子数简并 | （其中是因为精细结构的“巧合”简并） |  |
| 特点 | 自动对角化，因为和“好 算符对易 | 基本自动对角化，因为和对易 |
| 计算 | 只需计算在单个态的期待值 | 只需计算在和下的矩阵（之后发现也是对角的） |

*练习题12*

1. **真的不是厄密的吗？**

如果大家还在看格里菲斯的第二版，则会发现他有一个习题阐述了的非厄密性：

态的波函数在原点有着渐进行为。

利用分部积分并注意到的边界项非零，验证，因此对于的态不是厄米算符。你可以注意到对不依赖的态，我们可以写。

容易看出，“对于的态不是厄米算符”这一陈述和我们的前面建立起来的观点不大一致——一个算符要么一直是厄密的，要么一直不是。但我们知道是厄密的，因此一定是厄密的。看起来，这会是我们长久以来数学上的不严谨带来的报复——出现不自洽了。

但是所幸的是，网上有几位帮助填补这个“漏洞”的网友。请根据他们的思路解决这一危机：用作为你的表达式，并注意

由此试着通过直接积分验证

格里菲斯给出的论证是错误的，因为如果直接把代入，则会得到，而这一点我们知道是明确地错误的。

提示：你可以先仿照格里菲斯原有的思路进行，之后再看看狄拉克函数出现在哪里。

注：其实格里菲斯所阐述的“”也是一个误解：参见我们第9讲习题对氢原子波函数特殊情况的分析，就可以发现渐进行为应该是正比于而非。

答案：计算

不失一般性，先取

计算，可以发现

这人畜无害，但再求一次拉普拉斯便必须小心：

积分给出

这显然是对称的，得证。

2. **朗德因子与量子投影定理。**

我们在讲义中提及了这样的事实：

其中

称为朗德因子。在讲义里，我们通过暴力展开态得到了这个结果。接下来，我们来更加美观地论证这件事。

**量子投影定理**是指如下的事实：对于若干角动量本征态（其中代表和角动量无关的量子数）和任意一个旋转不变矢量算符，我们有

请注意，第二个矩阵元就是两边都是——这没打错。为何此定理称为“投影”定理？我们可以引用格里菲斯书上的一段**纯粹经典的**叙述（显然，这段叙述并没有证明这个定理的正确性）：

遗憾的是，我们并不能立刻知道的期待值。但是我们可以用下面的方法得到它：总的角动量为定值；和迅速绕该固定的矢量做进动。特别地，的（时间）平均值恰好是它沿的投影：

可以看到，如果把上面的经典表达进行一个“量子化”，那么就得到了我们的定理。这就是这一定理被称为“投影定理”的原因。

（1）证明利用量子投影定理，可以得到朗德因子。

（2）证明量子投影定理。如果你阅读了【附录3】，那么你应该已经知道如何用球张量证明；但是我们这里给出一种奇技淫巧的证明方式。利用的旋转不变性质，证明

并由此证明量子投影定理。

答案：（1）我们在定理中取的共同本征态作为角动量本征态，并考虑的情形。代入立刻给出

我们唯一需要计算的是

（注意这里利用了，你需要证明这一点）再利用

（用表示）就可以完成证明。

（2）首先计算

注意这依然是一个旋转不变矢量算符。因此套用这个公式

注意是旋转不变标量算符，因此和对易。同时，

计算

也就是

代入并化简，即

证明完毕。接下来，注意到

这是因为左右同为本征值的本征态。但是

因此

这时，我们还可以注意到矢量算符作用在上只会得到至多这三个态，因此我们可以插入单位算符，并只留下这三项：

但是我们又注意到是一个标量算符，因此和对易。进而它对应的矩阵元只在的时候非零。因此我们最后化简得到

完成了定理的证明。

3.**抗磁性**。

对氢原子基态求解我们抛弃的微扰

造成的能级一阶修正。据此估算氢原子的磁极化率，使用

（注意这里的量纲是）实验测量值是

你的结果和实验在量级上接近吗？

提示：你需要用到唯一关于基态的性质是它正比于。

答案：这没有任何计算量，注意到各向同性和径向依赖即可

因此

结果好像核试验不太接近，但是至少量级是对的。

**复杂练习**

1. **手动塞曼效应**。

就像我们讲义中所提及的那样，当外磁场的大小恰好和精细结构带来的磁场大小相近的时候，我们不得不手动求解整体微扰哈密顿量的对角化：

而开始的工作基矢是

对不同的，它们全部简并。在本题里，我们**只考虑**这个18维简并空间。如果不考虑任何简化，我们需要计算324个矩阵元

（当然，利用的厄密性，可以将324个矩阵元计算减少到171个）

（1）验证微扰哈密顿量和对易，也就是说是“好”算符。因此我们只需要考虑相同带来的简并空间内的矩阵元，其他矩阵元必定是0。这导致需要计算矩阵元的个数变为79个。**请你论证**此时我们可以在哈密顿量里做替换

从此之后我们便可以略写，只关心角向的部分。同时，我们做一些简写：，可以最后给出

**注意**：对于的态，中间那一项的正确值是。这一点我们在讲义中提及了。

接下来，有两种可能的方式处理。

**方式1：**我们保持上述态作为基矢。在这组基下，是自动对角化的；但是则不是。我们唯一的目标是计算

（2）按照这一思路，自己规定基矢的顺序，写出微扰矩阵，并求解所有本征值，以确定的18个能级的简并微扰。

提示：根据我们对的讨论，矩阵应该是块对角的，即分为和的部分。别忘记采用我们的简记记号。

**方式2：**我们采用耦合基

作为新的基矢。

（3）我们依然在是定值的简并空间内工作。同样，规定基矢的顺序，并求解所有18个能级的简并微扰。比较方式1和方式2的计算量，并由此决定你以后用哪种方法计算。

注：如果你在方式1中进行了计算，你应该已经发现哈密顿量即使是在相同的简并空间内部依然是块对角的。方式2相当于给出了一个解释。

请注意，无论哪种方式，你应该得到**一样的结果**。

（4）验证你的结果在弱场和强场近似下趋于对应的近似解（即在我们讲义中得到的）。具体地，对于弱场，你的结果应该是

（你需要取不同的值，并验证得到的18个和你前面求得的一致）

而对于强场，你的结果应该是

（你需要取不同的值，并验证得到的18个和你前面求得的一致）

答案：

声明：本题答案写作比较间断，我的精神状态也不太好。因此可能出现前后不一致，敬请指出。

（1）我们可以考虑

仿照我们之前所做的推导，可以得到这就是

同样地，对

可以想象如果在“坐标自旋”这个表象写出，那么积分可以写为

可以看出，径向和角向分离，因此我们完全可以替换

（2）哈密顿唯一的非对角部分是

对于，这是十分简单的——就是零。因此

接下来，我们考察的部分，设6个基矢依次是

那么经过一些计算可以给出的矩阵表示

注意！和实际上是厄密共轭的关系。因此，算出二者之一的全部矩阵元就足够了。我们可以得到这一简并空间的完整微扰矩阵：

（注意哈密顿量里面的一个数字对应着我们这里的一个单位阵）将其对角化得到：

注意这一结果所蕴含的对的强烈对称性。

最后，考虑的部分。设10个基矢的顺序和上面类似。从之前的经验我们知道即使在这个简并空间内也依然是块对角的。我们按照左上-右下的顺序依次列出各个块：

然后，整个微扰哈密顿量的各个块：（没有加全局的）

（后三个和前三个完全对称，只不过反号）

把我们求出的所有能级列在一起，一共有2+6+10=18个，就是我们的答案。

（3）首先，我们计算角动量的加法。

：

：

：

接下来，考虑每一个简并空间。总体的能量微扰是

注意这个表达式的意义：的形式依然是“精细结构+磁场扰动”，只不过这里的方式和我们当时做弱场近似的方式不同：当时是首先把第一部分加在本征值上，然后只考虑相同的基矢对应的磁场修正矩阵元；但现在我们必须把二者同时考虑，而磁场修正矩阵元在不同的对应的基矢之间也有分量。因此，二者给出的结果必定不同。

如果你不理解上面这段话在说什么也没关系，因为接下来我们来具体计算。注意到的所有可能值只有，因此我们只需要计算对应的哈密顿量第一项的数值。它们分别是：

：我们按照分别从大到小的顺序排列基矢，也就是

我们有

因此，。

：我们可以类似写出

注意：的计算并没有想象中的复杂。你可以先用朗德因子算出对角项。对于非对角项，它们本来也不是很多；如果你仍然想要一个公式，以下剥蒜得到的公式可以满足你：

对角化上面的矩阵，我们立刻给出的各个修正：

仍然可以注意到这具有对称性。因此同样地，我们之后只需要考虑的态就可以了。

：为了进一步简化计算，我们可以总结一下上面出现的简并空间的规律。进而我们这次可以直接给出哈密顿的分块形式：

这对角化给出了（剩下5个修正是变成相反数的结果）

我们可以看出这和之前的结果完全一致！

关于计算量的问题，我个人认为二者中后者更加简单。但是，相信这个问题因人而异。

（4）在弱场情形下，我们期待

：

：

：

而实际上的近似给出

：

：

：

在强场情形下，我们期待

：

（注意到的正确值是1）

：

：

而实际的近似给出

：

：

：

2. **超精细结构（Hyperfine Structure）**。

超精细结构指的是原子核具有磁偶极矩（产生磁场）进而导致的原子核自旋和电子自旋的耦合（因此也称**自旋-自旋耦合**），以及原子核自旋和电子轨道角动量的耦合。我们随后会看到，这一效应具有量级。考虑到是级别，这一效应完全可以视作在精细结构的基础上进行的微扰。

超精细结构的哈密顿量是

（这里仍然和塞曼效应一样忽略量级的项）其中

也就是

这里是质子的朗德因子，其数值约为**5.59**；这一基矢则可以视作这一矢量算符。同时，不要忘记狄拉克函数项，它没有经典的对应物，因此也被称为**费米接触相互作用**。经过化简，它可以写为

我们工作的基是

这里其实就是在精细结构的基础上引入了质子的量子态。简并空间对应的是不同对应的态。我们需要计算的也就是

（1）我们先处理掉费米接触相互作用。请你证明当或的时候对应的微扰为零；而当的时候只有的微扰矩阵元非零。由此，求出对应所有态的超精细能级修正。

求出氢原子基态的能级劈裂大小，并计算验证基态能量分裂对应的**辐射波长**为

这就是著名的氢原子的**21cm线**。你可能用到我们在第9讲习题给出的氢原子波函数的结论，即

提示：对于的情况，为了证明对应的矩阵元是0，你可以考虑先对坐标空间积分。

在之后的部分，我们不再提及费米接触相互作用，把它直接从哈密顿量剔除。我们仿照前一道题，可以证明和对易。据此，可以只考虑相等的简并空间，而重写哈密顿量

我们的最终目标就是设法计算

首先，我们必须注意到这个哈密顿量可以“变量分离”的：

（2）利用**量子投影定理**计算。为了后续方便，请将你的答案表达为总角动量矩阵元的若干倍。

提示：利用算符恒等式

同时，需要注意到自旋1/2粒子的特殊性质——满足算符恒等式。

（3）利用你在（2）得到的结果，给出最终的结论，即给出的超精细结构能级首阶微扰。

答案：

（1）显然，为了使非零，和的坐标空间波函数都必须在不为零（虽然和可能是和对应的耦合态，但是径向波函数是一致的）。因此，我们就知道了和对应的值均为0。

而当和对应的值均为0时，我们可以计算

注意到此时，并且含有部分的积分为0。因此空间波函数和电子自旋、质子自旋完全脱离耦合。因此，我们有

其中

对角向的积分直接给出（可以计算的期待值，它是）。这就完成了证明。

我们最后来计算的时候，费米接触相互作用对应的矩阵元。一个完全类似上述计算的计算结果给出的矩阵元

我们自然地发现在原子核自旋和电子自旋的非耦合基下，不是对角的，因此应该采用二者的耦合基。可以给出

而我们知道电子和质子的自旋组合可以组合出和两种。因此对应的能量修正分别是

能级劈裂是

数值计算，对于基态，劈裂是

（2）我们发现和都是旋转不变的矢量算符，因此可以使用定理。根据量子投影定理

我们所需干的唯一一件事就是求出前面的矩阵元。和无疑是好处理的，而对于前面一项，一个极其巧妙的变换是注意到

因此，我们只需计算

但是这时，我们注意到自旋1/2粒子的特殊性质：

因此这一项就是一个数！经过计算，我们立刻就给出了

（3）我们给出

因此，“好”基就是总的耦合基，而能级的修正是

其中是总角动量。这就是**超精细结构**的能级修正公式。