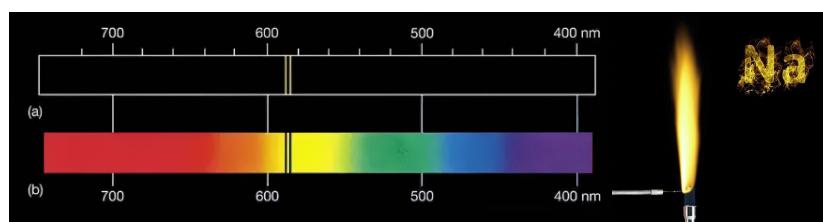


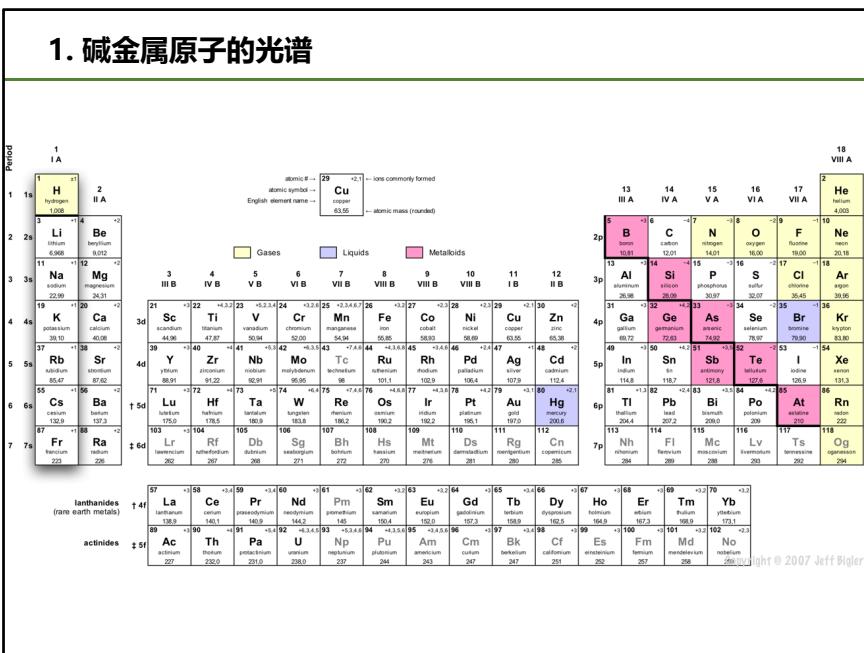
第四章 碱金属原子和电子自旋

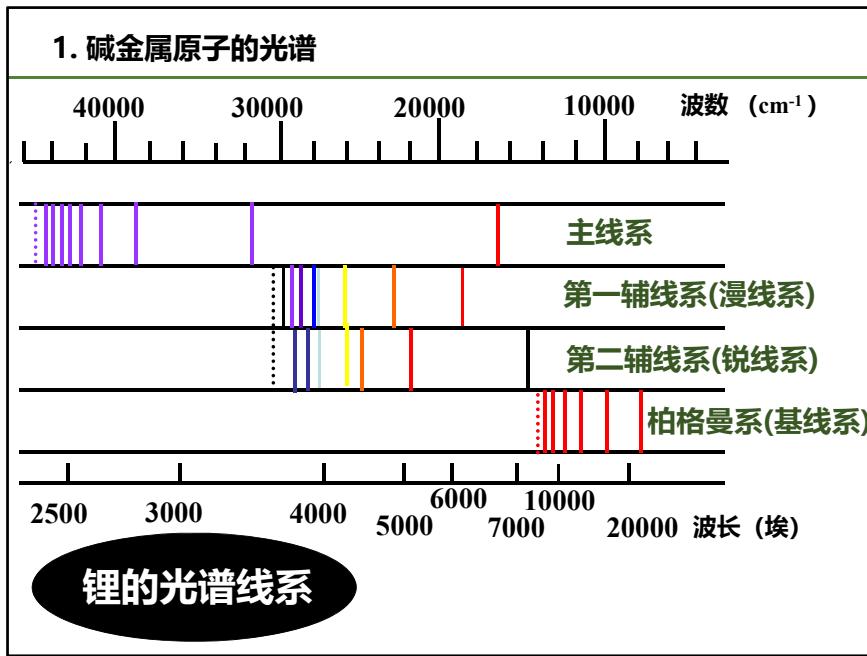


1. 碱金属原子的光谱



1. 碱金属原子的光谱





碱金属原子光谱具有原子光谱的一般规律性；各种碱金属原子的光谱，具有类似的结构。通常可观察到四个谱线系。

主线系(the principal series): 谱线最亮，波长的分布范围最广，第一呈红色，其余均在紫外。

第一辅线系(漫线系the diffuse series): 在可见部分，其谱线较宽，边缘有些模糊而不清晰，故又称漫线系。

第二辅线系(锐线系the sharp series): 第一条在红外，其余均在可见区，其谱线较宽，边缘清晰，故又称锐线系。锐线系和漫线系的系限相同，所以均称为辅线系。

柏格曼系(基线系the fundamental series): 波长较长，在远红外区，它的光谱项与氢的光谱项相差很小，又称基线系。

1. 碱金属原子的光谱

光谱项 $T(n\ell) = \frac{R}{n^{*2}} = \frac{R}{(n - \Delta_\ell)^2}$
(**氢原子**: $T(n) = \frac{R}{n^2}$)

Δ_l : 量子数亏损

锂: $\Delta_s \approx 0.4$ $\Delta_p \approx 0.04 \sim 0.05$
 $\Delta_d \approx 0.001$ $\Delta_f \approx 0.000$

钠: $\Delta_s \approx 1.35$ $\Delta_p \approx 0.86$
 $\Delta_d \approx 0.01$ $\Delta_f \approx 0.00$

碱金属原子的能级: $E_{n,l} = -hc \frac{R}{(n - \Delta_l)^2}$

(**氢原子**: $E_n = -hc \cdot \frac{R}{n^2}$)

1. 碱金属原子的光谱

锂原子的四个线系公式表为：

主线系： $\nu = \frac{R}{(2 - \Delta_s)^2} - \frac{R}{(n - \Delta_p)^2}$, $n = 2, 3, 4, \dots$

第二辅线系： $\nu = \frac{R}{(2 - \Delta_p)^2} - \frac{R}{(n - \Delta_s)^2}$, $n = 3, 4, 5, \dots$

第一辅线系： $\nu = \frac{R}{(2 - \Delta_p)^2} - \frac{R}{(n - \Delta_d)^2}$, $n = 3, 4, 5, \dots$

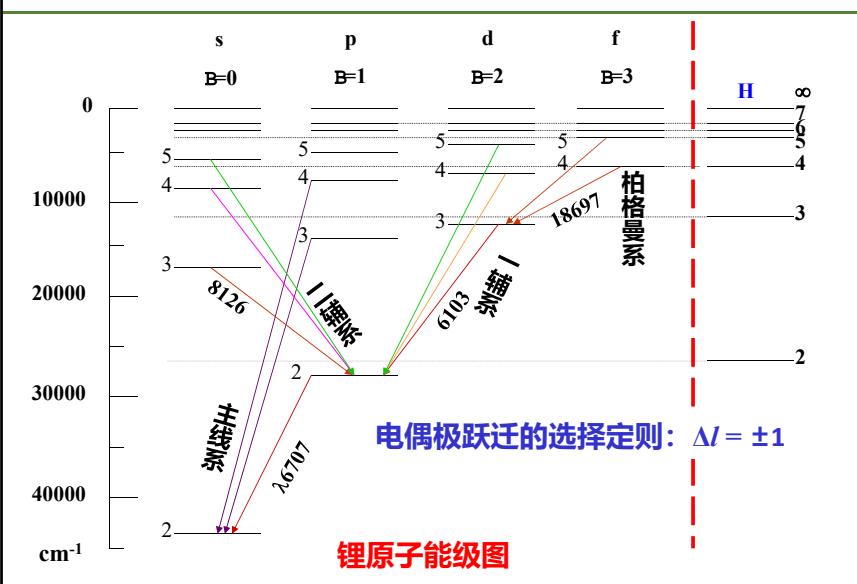
柏格曼系： $\nu = \frac{R}{(3 - \Delta_d)^2} - \frac{R}{(n - \Delta_f)^2}$, $n = 4, 5, 6, \dots$

第一项：该线系的线系限（当上式中 $n \rightarrow \infty$ 时）

$$R_{Li} = 109729 \text{ cm}^{-1}$$

对其它原子有相似的线系表示

1. 碱金属原子的光谱



2. 原子实的极化和轨道的贯穿 - 价电子与原子实

1s 2s2p 3s3p 4s3d4p 5s4d5p

Li: Z=3 基态电子排布: $1s^2 2s^1$

Na: Z=11 基态电子排布: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

K: Z=19 基态电子排布: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

共同之处: 最外层有一个容易脱掉的电子 \Rightarrow 价电子
其余电子和核形成一个紧固的团体 \Rightarrow 原子实

碱金属原子: 带一个正电荷的原子实 + 一个价电子

(H原子: 带一个正电荷的原子核 + 一个电子)

价电子如被激发到能量高状态上，则从能量高状态向下跃迁时将发射光谱。

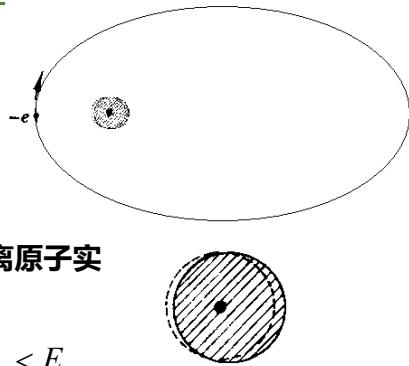
2. 原子实的极化和轨道的贯穿 - 原子实的极化

价电子在轨道近日点附近时，吸引原子实中的正电部分，排斥负电部分 \Rightarrow 原子实正、负电荷的中心不再重合 \Rightarrow 原子实极化 \Rightarrow 能量降低

l 小，轨道“扁”，近日点离原子实近，极化 \rightarrow 强，能量 \rightarrow 低

$$E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf} \dots < E_n$$

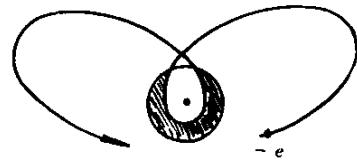
当电子远离原子实运动，价电子好象处在一个单位正电荷的库仑场中运动，与氢原子模型完全相似，所以光谱和能级与氢原子相近。原子实极化使能级降低，但不多。



2. 原子实的极化和轨道的贯穿 - 轨道贯穿

当 B 很小时，价电子的轨道扁，
价电子可能穿过原子实 \Rightarrow 轨道
贯穿。

实外 $\Rightarrow Z^* = 1$ 贯穿 $\Rightarrow Z^* > 1$
平均： $Z^* > 1$



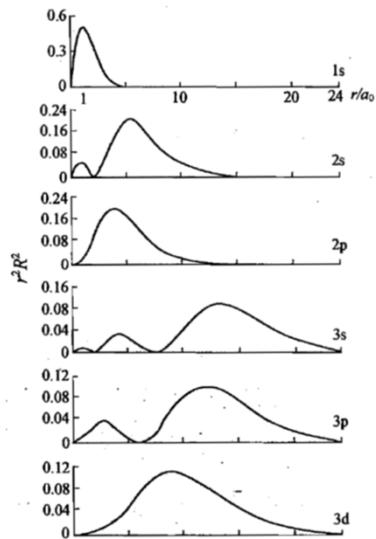
光谱项： $T = Z^{*2} \frac{R}{n^2} = \frac{R}{\left(\frac{n}{Z^*}\right)^2} = \frac{R}{n^{*2}}$ $n^* = \frac{n}{Z^*} < n$

$$T = \frac{R}{n^{*2}} > \frac{R}{n^2} \quad E = -hc \frac{R}{n^{*2}} < -hc \frac{R}{n^2}$$

B 小 \Rightarrow 贯穿几率大 \Rightarrow 能量低

$$E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf} \quad 6 \quad < E_n$$

2. 原子实的极化和轨道的贯穿 - 轨道贯穿

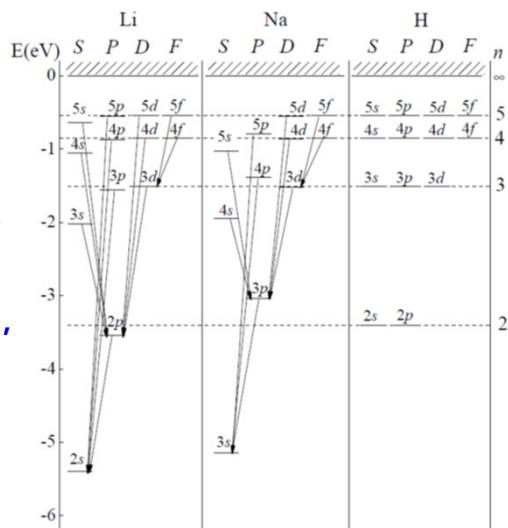


碱金属价电子的能级关于量子数 l 的简并撤除，能级不仅与主量子数 n 有关，也与轨道量子数 l 有关。

$$E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf} \dots < E_n$$

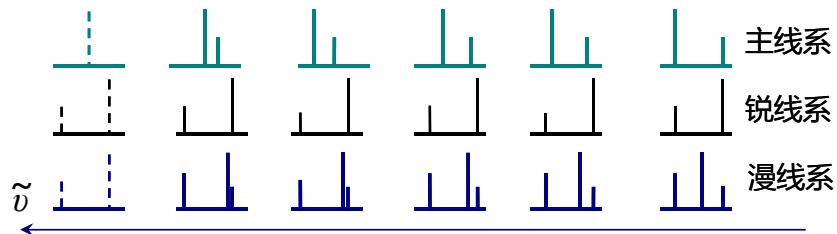
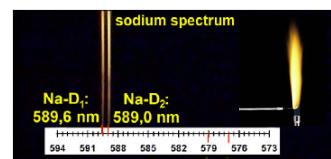
2. 原子实的极化和轨道的贯穿

综上，原子实极化和价电子的轨道贯穿两种效应，使得碱金属原子能级分裂，且都使得能量下降；B值小的能级，下降较明显。



3. 碱金属原子光谱精细结构

- 原子中电子和原子核的库作用导致了原子内部的粗线条结构。
- 用高分辨光谱仪观察发现，主线系和锐线系都是双线结构，漫线系和基线系都是三线结构。
- 例如钠的黄色光谱线是主线系的第一条线，实际是由波长为 5890 Å 和 5896 Å 的两条分线构成。



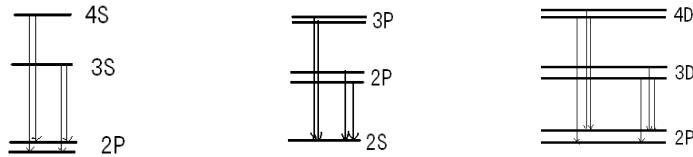
主线系间隔随波数的增加而减小。第二辅线系间隔不变；第一辅线系最外两条的间隔同第二辅线系中的间隔，第一辅线系靠右（波数较小）的两条线的间隔随波数的增加而变小

3. 碱金属原子光谱精细结构

能级为什么会
发生精细分裂呢?

光谱线的任何分裂都是能级分裂的结果。

以Li原子为例。



二辅系: $2p \leftarrow ns$ 主线系: $2s \leftarrow np$ 一辅系: $2p \leftarrow nd$

推论:

- 碱金属原子 s 能级是单层的，而 p, d, f 能级都是双层的。
- 对同一 B 值，双层能级间隔随量子数 n 增大而减小。
- 对同一 n 值，双层能级间隔随量子数 B 增大而减小。

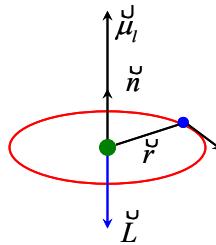
提问：为什么不能是s能级双层， p能级单层

4. 电子自旋与轨道运动的相互作用

轨道磁矩

运动的电子会产生相应的磁场

从玻尔模型出发，根据经典电磁理论：



$$\text{电流: } I = \frac{e}{T} = \frac{ev}{2\pi r}$$

$$\begin{aligned}\text{磁矩: } \mu &= IS\vec{n} \\ &= \frac{ev}{2\pi r} \pi r^2 \vec{n} = \frac{e}{2} vr \vec{n} \\ &= \frac{e}{2m_e} m_e \vec{v} \times \vec{r} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L}\end{aligned}$$

轨道角动量和轨道磁矩

电子在闭合轨道以角动量 L 绕核运动，闭合轨道上的电子运动形成一个小电流环，可以看作一个磁偶极子

n : 面积法线方向单位矢量

S : 电流环包围的面积

I : 环电流大小

4. 电子自旋与轨道运动的相互作用

量子理论给出的结果与玻尔模型给出的结果相同：

$$\mu_l^J = -\frac{e}{2m_e} \overset{\text{J}}{L}$$

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

$$\mu_l^J = -\frac{eA}{2m_e} \overset{\text{J}}{L} = -\frac{\mu_B}{A} \overset{\text{J}}{L} = -\sqrt{l(l+1)} \mu_B$$

玻尔磁子：

$$\mu_B = \frac{eA}{2m_e} = 0.5788 \times 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{T}^{-1}$$

轨道磁矩也是量子化的！

电子的轨道旋磁比

$$\gamma_L = \frac{|\mu_{lz}|}{|L_z|} = \frac{e}{2m_e} = \frac{\mu_B}{\hbar}$$

$$\mu_{lz} = -\frac{\mu_B}{A} L_z = -m_l \mu_B$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

概率流密度

4. 电子自旋与轨道运动的相互作用

斯特恩 - 盖拉赫实验: 通过磁效应来验证轨道角动量的空间量子化

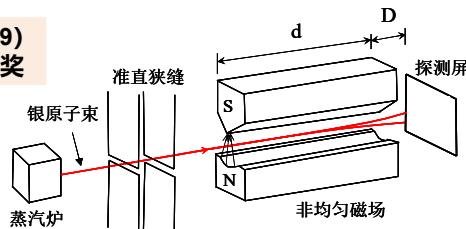
磁矩在外磁场中的势能: $U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$

磁矩在磁场中的受力为: $\vec{F} = -\nabla U = -\left(e_x \frac{\partial U}{\partial x} + e_y \frac{\partial U}{\partial y} + e_z \frac{\partial U}{\partial z} \right)$



O. Stern (1888-1969)
1943年诺贝尔物理学奖

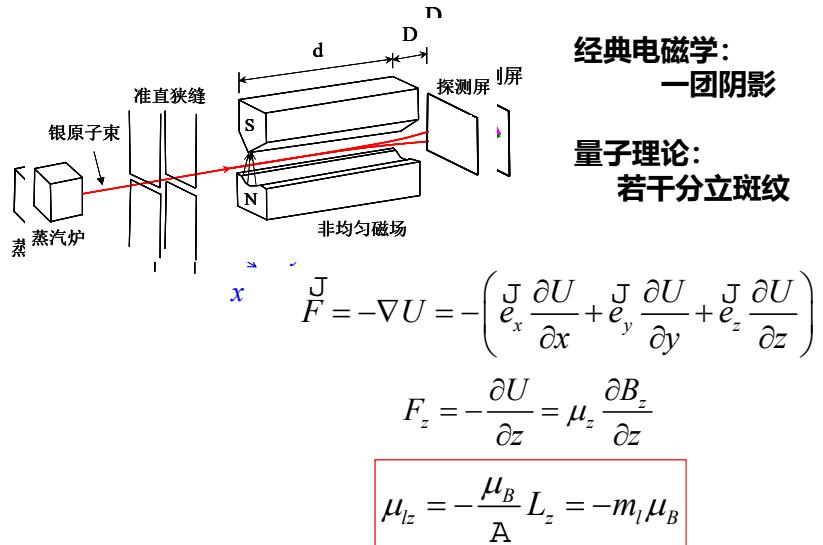
"for his contribution to the development of the molecular ray method and his discovery of the magnetic moment of the proton".



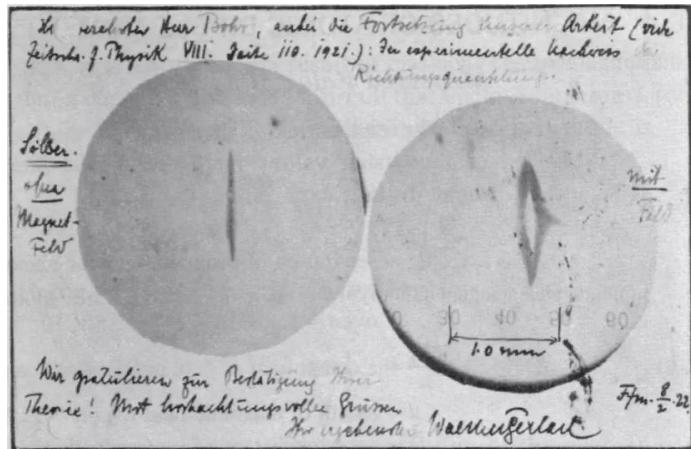
$$\frac{\partial B}{\partial x} = \frac{\partial B}{\partial y} = 0$$

X方向为原子传播方向, Z方向为竖直方向

4. 电子自旋与轨道运动的相互作用：斯特恩 - 盖拉赫实验



4. 电子自旋与轨道运动的相互作用：斯特恩 - 盖拉赫实验



1922年2月8日，盖拉赫寄给玻尔的明信片，右图下方有盖拉赫的签名及日期。右图中有盖拉赫标记的1 mm 宽度

4. 电子自旋与轨道运动的相互作用：斯特恩 - 盖拉赫实验



2002年2月，实验完成80年之后，在当年完成斯特恩-格拉赫实验的法兰克福大学旧物理馆进门处竖立的纪念牌匾

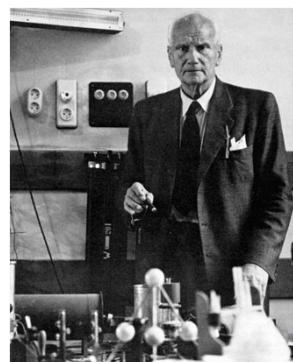
4. 电子自旋与轨道运动的相互作用：斯特恩 - 盖拉赫实验



Stern和他的雪茄以及实验装置

"After venting to release the vacuum, Gerlach removed the detector flange. But he could see no trace of the silver atom beam and handed the flange to me. With Gerlach looking over my shoulder as I peered closely at the plate, we were surprised to see gradually emerge the trace of the beam.... Finally we realized what [had happened]. I was then the equivalent of an assistant professor. My salary was too low to afford good cigars, so I smoked bad cigars. These had a lot of sulfur in them, so my breath on the plate turned the silver into silver sulfide, which is jet black, so easily visible. It was like developing a photographic film."

4. 电子自旋与轨道运动的相互作用：斯特恩 - 盖拉赫实验



Stern, Gerlach和他们的雪茄

4. 电子自旋与轨道运动的相互作用：斯特恩 - 盖拉赫实验

PHYSICS TODAY

HOME BROWSE[▼] INFO[▼] RESOURCES[▼] JOBS

Home > December 2003 (Volume 56, Issue 12) > Page 53, doi:10.1063/1.1650229

Stern and Gerlach: How a Bad Cigar Helped Reorient Atomic Physics

The history of the Stern-Gerlach experiment reveals how persistence, accident, and luck can sometimes combine in just the right ways.

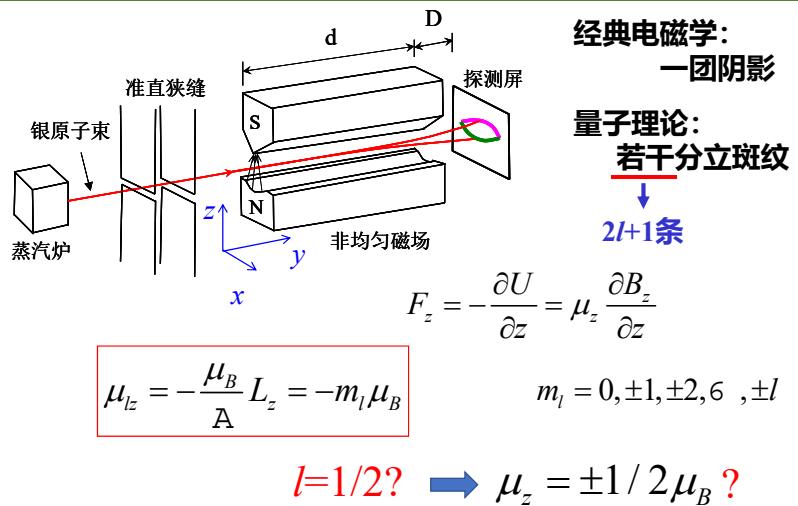
Bretislav Friedrich (bretislav.friedrich@fhi-berlin.mpg.de) has recently moved from Harvard University in Cambridge, Massachusetts, to become a senior scientist at the Fritz Haber Institute of the Max Planck Society in Berlin. Dudley Herschbach (hbach@chemistry.harvard.edu) is a professor in the department of chemistry and chemical biology at Harvard.

 PDF  69  0 COMMENTS      TOOLS

Physics Today 56, 12, 53 (2003); <https://doi.org/10.1063/1.1650229>



4. 电子自旋与轨道运动的相互作用：斯特恩 - 盖拉赫实验



4. 电子自旋与轨道运动的相互作用：斯特恩 - 盖拉赫实验

例：在斯特恩 - 盖拉赫实验中，处于基态的银原子束通过不均匀的横向磁场而被探测屏收集。已知磁场梯度 $dB/dZ = 1000 \text{ T}\cdot\text{m}^{-1}$ ，磁极的纵向长度 $d = 0.04 \text{ m}$ ，磁极端面到探测屏的长度 $D = 0.1 \text{ m}$ 。如果原子炉的温度为 1075 K ，在接受屏上两束银原子分开的距离为 1 mm ，试求原子磁矩在磁场方向上的投影 μ_z （忽略磁场的边缘效应）。已知银原子的原子量为 107.90 a.m.u. 。

$$\text{解：原子受力 } f = \mu_z \frac{dB}{dz}$$

$$f = ma$$

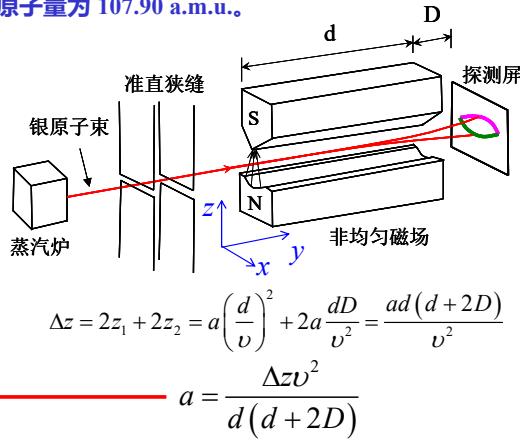
$$\mu_z = \frac{ma}{dB/dz}$$

$$d = vt_1$$

$$z_1 = \frac{1}{2}at^2 = \frac{1}{2}a\left(\frac{d}{v}\right)^2$$

$$D = vt_2$$

$$z_2 = v_l t_2 = at_1 t_2 = a \frac{dD}{v^2}$$



$$\Delta z = 2z_1 + 2z_2 = a\left(\frac{d}{v}\right)^2 + 2a \frac{dD}{v^2} = \frac{ad(d+2D)}{v^2}$$

$$a = \frac{\Delta z v^2}{d(d+2D)}$$

4. 电子自旋与轨道运动的相互作用：斯特恩 - 盖拉赫实验

(利用碰壁原子速率分布函数计算最可几速率，得 $mv^2 = 3kT$ ，见杨福家《原子物理学》第5版 142-143页)

$$\begin{aligned}\mu_z &= \frac{\Delta z m v^2}{d(d+2D) \frac{\partial B}{\partial z}} \\ &= \frac{0.001 \times 3 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 1075}{0.04 \times (0.04 + 2 \times 0.10) \times 10^3} \\ &= 9.27 \times 10^{-24} J \cdot T^{-1} = \boxed{0.5788 \times 10^{-4} eV \cdot T^{-1}} \\ &\quad \downarrow \mu_B\end{aligned}$$

银原子磁矩在 z 方向上的投影值为1个玻尔磁子！

但上文又说 $\mu_z = \pm 1/2 \mu_B$



4. 电子自旋与轨道运动的相互作用：斯特恩 - 盖拉赫实验

氢原子(1s) 的斯特恩 - 盖拉赫实验

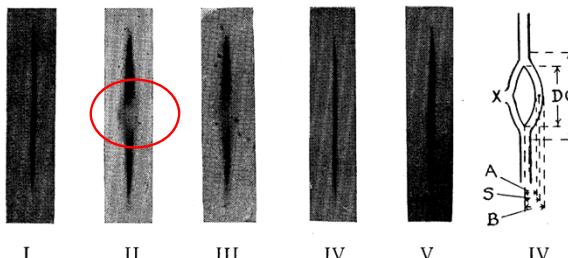


Fig. 6. I, II, III. Photomicrographs ($7\times$) of images secured with hydrogen discharge tube. I. Without field. II. With field, showing separation of ray. III. With field showing separation overshadowed by diffuse central ray.

IV, V. Images secured with atomic hydrogen from a hot filament. IV. Without field. V. With field, showing broadening secured with high velocity atoms.

VI. Diagrammatic sketch of II. $s = 0.19$ mm, $c = 2.2$ mm, $D = 0.9$ mm, $A = 0.08$ mm, $B = 0.30$ mm.

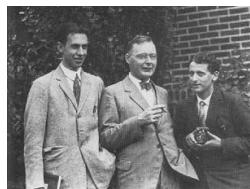
Ag有47个电子，太复杂。换成H原子，还是分裂成了两条！

为什么？

T. E. Phipps and J. B. Taylor, Phys. Rev. 29, 309 (1927)

4. 电子自旋与轨道运动的相互作用

电子自旋



George Uhlenbeck
Hendrik Kramers
Samuel Goudsmit



Paul Ehrenfest

$$\stackrel{\circ}{L}^2 = l(l+1)A^2 \quad L_z = m_l A$$

$$\stackrel{\circ}{S}^2 = s(s+1)A^2 \quad s = 1/2$$

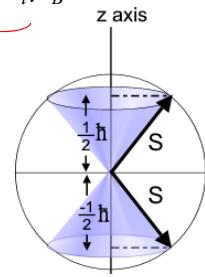
$$S_z = m_s A \quad m_s = 1/2, -1/2$$

$$\stackrel{\circ}{\mu}_l = -\frac{\mu_B}{A} \stackrel{\circ}{L} \quad \stackrel{\circ}{\mu}_{lz} = -m_l \mu_B$$

$$\stackrel{\circ}{\mu}_s = -\frac{g_s \mu_B}{A} \stackrel{\circ}{S}$$

$$\mu_{sz} = -m_s g_s \mu_B$$

$$g_s = 2$$



为了说明碱金属原子光谱的双线结构，和解释斯特恩-革拉赫实验结果，1925年，两位不到25岁的荷兰大学生乌伦贝克和古兹米特大胆地提出电子的自旋运动的假设：电子除了绕核运动，还绕自己的轴自转（spin），相应的，除了轨道角动量，还有自旋角动量。电子具有不变的确定的角动量，自旋是电子固有的性质。电子自旋g因子的引入完全是为了解释实验结果。

4. 电子自旋与轨道运动的相互作用：电子自旋

电子自旋可以很好解释实验：

斯特恩-盖拉赫实验；碱金属光谱的精细结构；反常塞曼效应

招致了泡利的批评！

“This is a good idea. Your idea may be wrong,
but since both of you are so young without
any reputation, you would not lose anything
by making a stupid mistake.”

*P. Ehrenfest, upon receiving the paper by G. Uhlenbeck and S.
Goudsmit, from "The story of spin", S. Tomonaga*

狄拉克方程：相对论量子力学 $S = 1/2$ $g \equiv 2$

- 电子自旋是电子的内禀属性，就像其有质量、电荷
- 是相对论量子力学特有的，没有经典的运动相对应

质疑原因：作为点粒子，不会有自旋角动量，根据电子大小的上限，若具有 $h/4\pi$ 的角动量，其表面线速度远大于光速，违背爱因斯坦相对论

4. 电子自旋与轨道运动的相互作用：电子自旋

➤ 电子自旋角动量量子数 $s = \frac{1}{2}$

电子自旋角动量大小 $s = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$

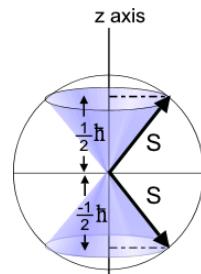
➤ 电子自旋角动量空间取向量子化

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

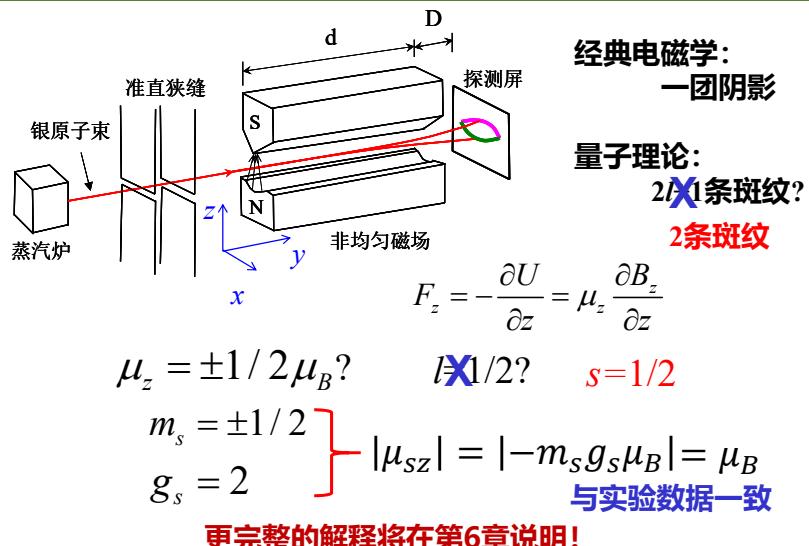
$$m_s = s, s-1, \dots, -s = \pm \frac{1}{2}$$

m_s : 自旋磁量子数

电子的量子数 n 、 l 、 m_l 、 m_s



4. 电子自旋与轨道运动的相互作用：斯特恩 - 盖拉赫实验



4. 电子自旋与轨道运动的相互作用

电子的轨道磁矩和自旋磁矩发生的磁相互作用

原子实静止坐标系下电子的运动

原子实运动在电子处产生的磁场:

$$\vec{B} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^* e \vec{v} \times \vec{r}}{c^2 r^3}$$

代入 $\vec{L} = \vec{r} \times m_e \vec{v}$

$$\vec{B} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^* e \vec{L}}{m_e c^2 r^3}$$

自旋磁矩在该磁场中的势能:

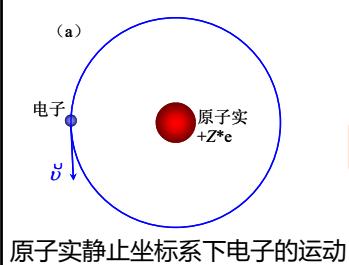
$$U' = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = \frac{g_s \mu_B e}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2 A} \frac{1}{r^3} \vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{Z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e^2 c^2} \frac{1}{r^3} \vec{S} \cdot \vec{L}$$

电子静止坐标系下原子实的运动

毕奥-萨伐尔定律

4. 电子自旋与轨道运动的相互作用

回到原子实静止坐标系，考虑到相对论变换，有：



$$B = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^* e L^U}{m_e c^2 r^3}$$

实际自旋轨道相互作用的能量：

$$U = \frac{1}{2} \frac{Z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e^2 c^2} \frac{1}{r^3} S \cdot L$$

↑
自旋—轨道相互作用

4. 电子自旋与轨道运动的相互作用

例：考虑自旋—轨道相互作用后，单电子原子的能级会有什么变化？

解：中心势近似中： $E = E_{n_i, l_i}$

Li原子：

$1s^2 2s$ 、 $1s^2 2p$ 、 $1s^2 3s$ 、 $1s^2 3p$ 等每个电子组态在能级图上只有一根线

考虑自旋—轨道相互作用引进的能量： $U \propto \vec{S} \cdot \vec{L}$

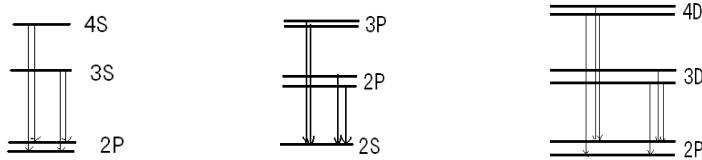
\vec{S} 有两个方向，会使 $l \neq 0$ 的能级发生分裂

$2p$ 和 $3d$ 的 l 不为零， $1s^2 2p$ 、 $1s^2 3d$ 等在能级图上会分裂为两根线

$1s^2 2s$ 和 $1s^2 3s$ 仍为能级图上原来的那一根线

4. 电子自旋与轨道运动的相互作用

Li原子中



二辅系: $2p \leftarrow ns$ 主线系: $2s \leftarrow np$ 一辅系: $2p \leftarrow nd$

推论:

- 碱金属原子 s 能级是单层的，而 p, d, f 能级都是双层的。
- 对同一 B 值，双层能级间隔随量子数 n 增大而减小。
- 对同一 n 值，双层能级间隔随量子数 B 增大而减小。

4. 电子自旋与轨道运动的相互作用

例：试分析自旋-轨道相互作用对 n 、 l 的依赖关系。

解：自旋-轨道耦合能量公式：
$$U = \frac{1}{2} \frac{Z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e^2 c^2} \frac{1}{r^3} \vec{S} \cdot \vec{L}$$

可见， U 反比于 r^3 ，而 r 与 n 、 l 有关

n 相同时， l 越大， r 越大， U 越小

l 相同时， n 越大， r 越大， U 越小

Na 原子不同 n 、 l 时的能级分裂（以 cm^{-1} 为单位）

$n \backslash l$	0	1	2	3	4
3	0	17.19594	0.050	-	-
4	0	5.59	0.035	≈ 0	-
5	0	2.47	0.020	≈ 0	≈ 0

类似地， U 还正比于 Z^* 提问：如何根据下表估算原子内部磁场？

碱金属共振线的分裂（以 cm^{-1} 为单位）

原子	Li	Na	K	Rb	Cs
能级 $n_i l_i$	2p	3p	4p	5p	6p
能级分裂	0.34	17.2	57.7	237.6	554.1

4. 电子自旋与轨道运动的相互作用

进一步定量考虑自旋—轨道相互作用 $U = \frac{1}{2} \frac{Z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e^2 c^2} \frac{1}{r^3} \vec{J} \cdot \vec{L}$

先求 $1/r^3$: $\overline{r^k} = \int \psi_{n,l,m}^* r^k \psi_{n,l,m} r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$

类氢波函数由径向与角向波函数两部分组成。

由于角向波函数是正交归一的，有：

$$\begin{aligned}\overline{r^k} &= \int R_{n,l}^*(r) r^k R_{n,l}(r) r^2 dr \\ \overline{r^{-3}} &= \frac{Z^{*3}}{n^3 l(l+1/2)(l+1)a_0^3}\end{aligned}$$

下面讨论 $\vec{L} \cdot \vec{S}$ 项

4. 电子自旋与轨道运动的相互作用: 总角动量

不考虑自旋-轨道相互作用: 轨道角动量和自旋角动量都是守恒量

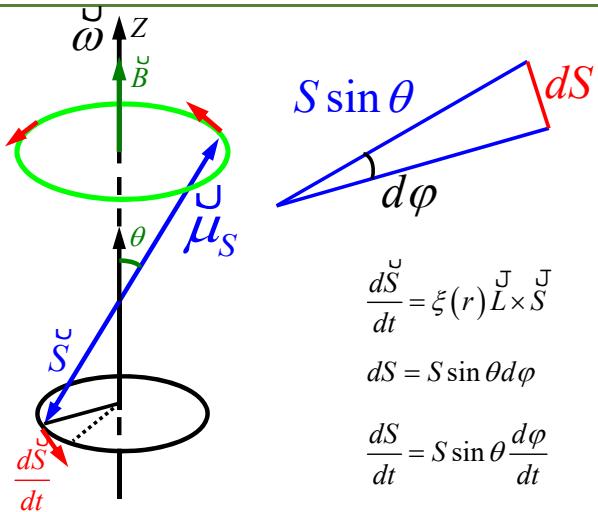
考虑自旋-轨道相互作用, 自旋磁矩感受到的力矩为: $\overset{\circ}{\tau} = \overset{\circ}{\mu}_s \times \overset{\circ}{B}$

$$\text{经典力学: } \frac{d\overset{\circ}{S}}{dt} = \overset{\circ}{\tau} = \overset{\circ}{\mu}_s \times \overset{\circ}{B}$$

$$\begin{aligned} \overset{\circ}{B} &= \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^* e \overset{\circ}{L}}{m_e c^2 r^3} & \overset{\circ}{\mu}_s &= -\frac{g_s \mu_B}{\hbar} \overset{\circ}{S} & \mu_B &= \frac{e\hbar}{2m_e} \\ \frac{d\overset{\circ}{S}}{dt} &= -\frac{Z^* e^2}{8\pi\epsilon_0 m_e^2 c^2 r^3} \overset{\circ}{S} \times \overset{\circ}{L} \end{aligned}$$

$$\text{令: } \xi(r) = \frac{Z^* e^2}{8\pi\epsilon_0 m_e^2 c^2 r^3} \quad \frac{d\overset{\circ}{S}}{dt} = \xi(r) \overset{\circ}{L} \times \overset{\circ}{S}$$

4. 电子自旋与轨道运动的相互作用: 总角动量



$$\frac{d\vec{S}}{dt} = \xi(r) \vec{J} \times \vec{S}$$

$$dS = S \sin \theta d\varphi$$

$$\frac{dS}{dt} = S \sin \theta \frac{d\varphi}{dt}$$

$$\frac{d\vec{S}}{dt} = \vec{\omega} \times \vec{S}$$

$$\vec{\omega} = \xi(r) \vec{J}$$

磁矩绕磁场进动示意图

叉乘方向：右手定则。进动（precession）是指一个自转的刚体受外力作用导致其自转轴绕某一中心的旋转现象，这种现象称为进动，也叫做旋进。

4. 电子自旋与轨道运动的相互作用：总角动量

不考虑自旋-轨道相互作用：轨道角动量和自旋角动量都是守恒量

考虑自旋-轨道相互作用，自旋磁矩感受到的力矩为： $\vec{\tau} = \vec{\mu}_s \times \vec{B}$

$$\text{经典力学: } \frac{d\vec{S}}{dt} = \vec{\tau} = \vec{\mu}_s \times \vec{B} \quad \frac{d\vec{S}}{dt} = -\frac{Z^* e^2}{8\pi\epsilon_0 m_e^2 c^2 r^3} \vec{S} \times \vec{L}$$

$$\text{令: } \xi(r) = \frac{Z^* e^2}{8\pi\epsilon_0 m_e^2 c^2 r^3} \quad \frac{d\vec{S}}{dt} = \xi(r) \vec{L} \times \vec{S}$$

进动的角频率为： $\omega = \xi(r)L$

$$\text{同样轨道磁矩也受到一个反力矩: } \frac{d\vec{L}}{dt} = -\vec{\tau} = \xi(r) \vec{S} \times \vec{L}$$

\vec{L} 和 \vec{S} 都不再具有确定的值，也即不是守恒量

4. 电子自旋与轨道运动的相互作用：总角动量

引入一个新的角动量 $\overset{\circ}{J}$: $\overset{\circ}{J} = \overset{\circ}{L} + \overset{\circ}{S}$

$$\frac{d\overset{\circ}{J}}{dt} = \frac{d\overset{\circ}{L}}{dt} + \frac{d\overset{\circ}{S}}{dt} = \xi(r) [\overset{\circ}{L} \times \overset{\circ}{S} + \overset{\circ}{S} \times \overset{\circ}{L}] = 0$$

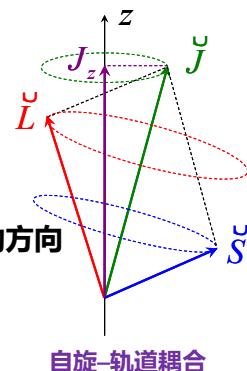
$\overset{\circ}{J}$ 是一个守恒量，它是轨道角动量和自旋角动量的矢量和，称之为原子的总角动量

$$\begin{cases} \frac{d\overset{\circ}{L}}{dt} = \xi(r) \overset{\circ}{J} \times \overset{\circ}{L} \\ \frac{d\overset{\circ}{S}}{dt} = \xi(r) \overset{\circ}{J} \times \overset{\circ}{S} \end{cases}$$

$\overset{\circ}{L}^2$ 和 $\overset{\circ}{S}^2$ 不变，还是守恒量，但不再具有确定的方向

L_z 和 S_z 不再是守恒量

$\overset{\circ}{J}^2$ 和 J_z 都是新的不变量



4. 电子自旋与轨道运动的相互作用：总角动量

原子的总角动量 \vec{J} 是量子化的, 设量子数为 j :

$$\vec{J}^2 = j(j+1)\hbar^2 \quad J_z = m_j\hbar$$

m_j 为总角动量的磁量子数, 有 $2j+1$ 个取值

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad J_z = L_z + S_z = (m_l + m_s)\hbar$$

以H原子的2p为例 $m_j = m_l + m_s$

$$\left. \begin{array}{l} m_l = 1, 0, -1 \\ m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \end{array} \right\} \text{组合出: } \begin{array}{c} 3/2 \ 1/2 \ -1/2 \\ \hline 1/2 \ -1/2 \ -3/2 \end{array}$$

m_j 的值为6个, 可分为两组

$$m_{j_1} = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2} \xrightarrow{\quad} j_1 = 3/2$$

$$m_{j_2} = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \xrightarrow{\quad} j_2 = 1/2$$

4. 电子自旋与轨道运动的相互作用: 总角动量

推广到一般情况, j_1 和 j_2 量子数耦合出的总量子数为:

$$j = j_1 + j_2, \quad j_1 + j_2 - 1, \quad \dots \quad |j_1 - j_2|$$

具体对于自旋-轨道耦合:

$$j = l + s, \quad l + s - 1, \quad \dots \quad |l - s|$$

原子的守恒量变为 L^2 、 S^2 、 J^2 和 J_z , 无外磁场时, 体系的能量对 m_j 简并, 由 n 、 l 、 s 和 j 决定

4. 电子自旋与轨道运动的相互作用

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \Rightarrow |\vec{J}|^2 = |\vec{l}|^2 + |\vec{s}|^2 + 2\vec{s} \cdot \vec{l}$$

而 $|\vec{J}|^2 = j(j+1)\hbar^2$, $|\vec{l}|^2 = l(l+1)\hbar^2$, $|\vec{s}|^2 = s(s+1)\hbar^2$

$$\therefore \vec{s} \cdot \vec{l} = \frac{\hbar^2}{2}[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]$$

因此电子自旋-轨道相互作用

$$\begin{aligned} U &= \frac{Z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot 2m_e^2 c^2} \cdot \frac{1}{r^3} \cdot \frac{[\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2]}{2} \\ &= \frac{Z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot 4m_e^2 c^2} \cdot \frac{A^2}{r^3} \cdot [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \end{aligned}$$

又因为 $\langle r^{-3} \rangle = \frac{Z^{*3}}{n^3 l(l+1/2)(l+1)a_0^3}$

4. 电子自旋与轨道运动的相互作用

代入整理得： $\Delta E_{l,s} = \frac{Rhc\alpha^2 Z^4}{n^3 l(l+\frac{1}{2})(l+1)} \frac{j(j+1)-l(l+1)-s(s+1)}{2}$

其中 $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137}$ 精细结构常数

原子的总能量（不包括相对论修正）：

$$E_{n,l} = E_{n,l} + \Delta E_{l,s} \quad E_{n,l} = -hc \frac{R}{(n-\Delta_l)^2}$$

$\Delta E_{l,s}$ ：能级的精细结构

对一给定 n, l 能级，即给定 $E_{n,l}$ 但 $\Delta E_{l,s}$ 仍与 j 有关。

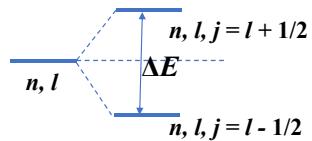
能量 E 由 n, l, j 三个量子数决定。

4. 电子自旋与轨道运动的相互作用

碱金属原子能级的分裂

当 $B=0$ 时, $j=\frac{1}{2}$, 能级不分裂

当 $B>0$ 时, $\begin{cases} j=B+\frac{1}{2} & \Delta E_{l,s} = \frac{Rhc\alpha^2 Z^{*4}}{2n^3(l+\frac{1}{2})(l+1)} \\ j=B-\frac{1}{2} & \Delta E_{l,s} = \frac{Rhc\alpha^2 Z^{*4}}{2n^3l(l+\frac{1}{2})} \end{cases}$



能级分裂为双层, 间隔:

$$\Delta E = \frac{Rhc\alpha^2 Z^{*4}}{n^3 l(l+1)} \quad l \neq 0$$

n 或 l 越大, ΔE 越小

4. 电子自旋与轨道运动的相互作用

碱金属原子态符号表示



电子态描述符号: nB

如 2p电子, 3s电子等, 小写符号

电子组态: 原子核外电子的排布, 如:

Na Z=11 基态电子组态: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

激发态电子组态: $1s^2 2s^2 2p^6 3p^1$
 $1s^2 2s^2 2p^6 4s^1$

.....

碱金属原子态符号(光谱项): $n^{2s+1}L_j$

4. 电子自旋与轨道运动的相互作用

$n^{2s+1}L_j$

n ：价电子的主量子数

L ：价电子的轨道角动量，用大写 S, P, D, F, ... 表示

$L = 0, 1, 2, 3, \dots$

j ：电子的总角动量。

$2s + 1$ ：自旋多重度，表示原子态的多重数。对碱原子 $L = 1$ ：

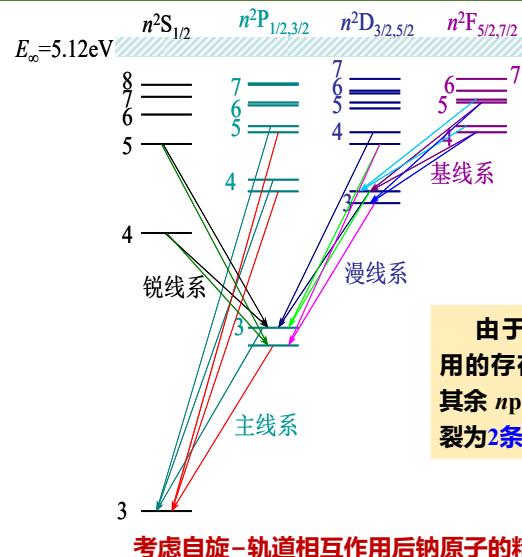
例： $3^2P_{3/2}$ 表示： $n = 3, \ell = 1, j = 3/2$ 的原子态，多重度：2

$3^2P_{1/2}$ 表示： $n = 3, \ell = 1, j = 1/2$ 的原子态，多重度：2

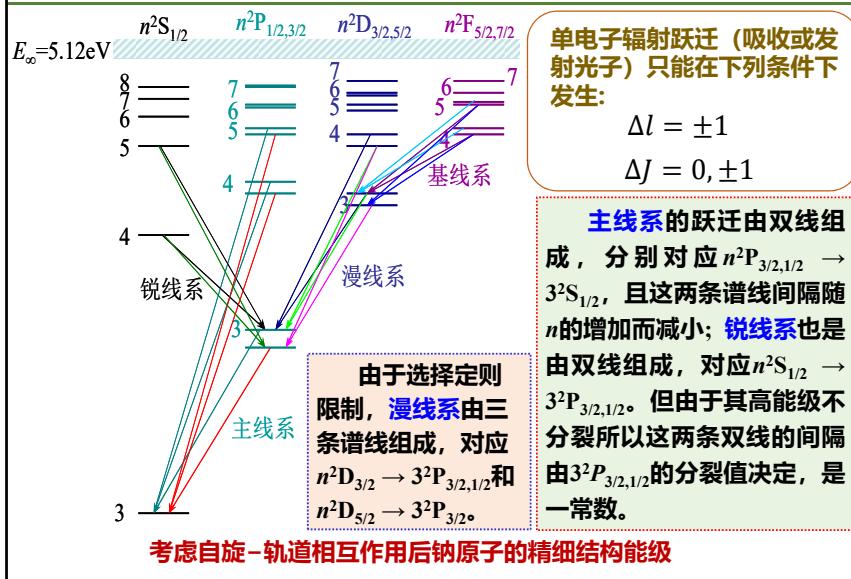
$3^2S_{1/2}$ 表示： $n = 3, \ell = 0, j = 1/2$ 的原子态，多重度：2

$3^2D_{3/2}$ 表示： $n = 3, \ell = 2, j = 3/2$ 的原子态，多重度：2

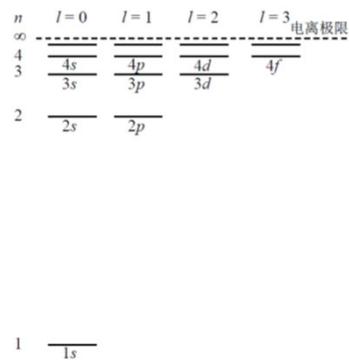
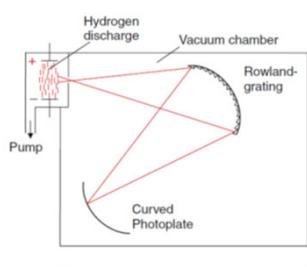
4. 电子自旋与轨道运动的相互作用



5. 单电子辐射跃迁选择定则



6. 氢原子光谱精细结构



1887年，迈克耳逊 (A. Michelson) 和莫雷 (E. Morley) 利用高分辨的干涉光谱仪观测到了 H_u 线的双重结构并测量到其间隔约为 0.253 cm^{-1} ，双重结构的重心也偏离理论计算 0.2 cm^{-1} 左右。

6. 氢原子光谱精细结构

狄拉克方程

$$[\frac{\hat{p}^2}{2m_e} + V(r) - \frac{\hat{p}^4}{8m_e^3 c^2} + \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \frac{\hbar^2}{8m_e^2 c^2} \nabla^2 V(r)] \Psi$$

电子的静电荷库伦势 $= [\hat{H}_0 + \hat{H}_T + \hat{H}_{LS} + \hat{H}_V] \Psi = E \Psi$

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} + V(r) = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{非相对论薛定谔方程的哈密顿算符}$$

$$\hat{H}_T = -\frac{\hat{p}^4}{8m_e^3 c^2} \quad \text{动能的相对论修正项}$$

$$\hat{H}_{LS} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad \text{自旋-轨道相互作用修正项}$$

$$\hat{H}_V = \frac{\hbar^2}{8m_e^2 c^2} \nabla^2 V(r) \quad \text{库仑势能的相对论修正项}$$

6. 氢原子光谱精细结构

除了自旋-轨道相互作用之外，对氢原子能级的精细结构还有影响的相对论效应包括相对论质量效应和相对论势能项（达尔文项）且三者的影响在同一数量级，必须全部考虑。

1. 相对论质量效应的修正

相对论条件下，氢原子电子的动能形式，并对电子动量作泰勒展开：

$$\begin{aligned} T &= \left(p^2 c^2 + m_e^2 c^4 \right)^{1/2} - m_e c^2 = m_e c^2 \left(1 + \frac{p^2}{m_e^2 c^2} \right)^{1/2} - m_e c^2 \\ &\approx m_e c^2 \left(1 + \frac{p^2}{2m_e^2 c^2} - \frac{p^4}{8m_e^4 c^4} + 6 \right) - m_e c^2 \\ &= \frac{p^2}{2m_e} - \frac{p^4}{8m_e^3 c^2} + 6 \end{aligned}$$

第一项为动能的非相对论形式 T_0 ,
第二项相对于第一项为小量

6. 氢原子光谱精细结构

$$T - T_0 \approx -\frac{p^4}{8m_e^3 c^2} = -\frac{1}{2m_e c^2} \left(\frac{p^2}{2m_e} \right)^2 = -\frac{1}{2m_e c^2} T_0^2 = -\frac{1}{2m_e c^2} [E_n - V(r)]^2$$

E_n 为零阶近似下求解薛定谔方程给出的能级, $V(r)$ 为势能

量子力学采用微扰理论来处理一阶小量。具体而言，在忽略一阶小量的情况下求解薛定谔方程，得出其零阶近似下的能量和波函数。然后用零阶近似的波函数计算一阶小量的平均值，把它与零阶近似下的能量合起来就是微扰理论求解的体系能量。

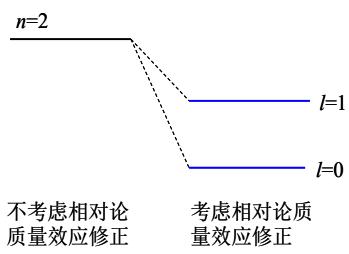
$$\begin{aligned}\Delta E'_n &= \left\langle -\frac{p^4}{8m_e^3 c^2} \right\rangle = -\frac{1}{2m_e c^2} \left\langle [E_n - V(r)]^2 \right\rangle = -\frac{1}{2m_e c^2} \left\langle \left(E_n + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right)^2 \right\rangle \\ &= -\frac{1}{2m_e c^2} \left[E_n^2 + 2E_n \left\langle \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\rangle + \left\langle \frac{Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^2} \right\rangle \right] \\ &= -\frac{1}{2m_e c^2} \left[E_n^2 + 2E_n \cdot \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle + \frac{Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle \right]\end{aligned}$$

6. 氢原子光谱精细结构

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{n} \frac{Z}{a_0} \quad \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{2}{n^3 (2l+1)} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^2$$

经化简可得：

$$\Delta E'_n = -\frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} E_n \left[\frac{3}{4} - \frac{n}{l+1/2} \right] * < 0$$



无论 l 取任何值， $n/(l+1/2) > 3/4$ 。
因此，* 式中括号内的结果为负值。再考虑到 $E_n < 0$ ，则 $\Delta E'_n < 0$ ，
也即相对论质量效应对能量的修正使得能级下移。右图给出了 H 原子 $n=2$ 的能级计入相对论质量效应后的能级移动情况。

6. 氢原子光谱精细结构

2. 自旋-轨道相互作用的修正 ($l \neq 0$)

若 $l \neq 0$, 自旋-轨道相互作用引起的能量变化为:

$$\Delta E''_n = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{2m_e^2c^2} \cdot \frac{1}{r^3} \vec{S} \cdot \vec{L}$$

由 $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ 可知, $\vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)]$

$$\text{又 } \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)}$$

$$\Delta E''_n = -\frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} E_n \cdot \frac{n[j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)]}{2l(l+1/2)(l+1)}$$

6. 氢原子光谱精细结构

对 $l \neq 0$ 的情况，相对论质量效应的修正和自旋-轨道相互作用的修正都必须考虑进去，有：

$$\Delta E_n = \Delta E'_n + \Delta E''_n \\ = -\frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} E_n \cdot \left\{ \frac{3}{4} - \frac{n}{l+1/2} + \frac{n[j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)]}{2l(l+1/2)(l+1)} \right\}$$

氢原子是单电子原子，对于 $l \neq 0$ ， j 的取值只有两个： $j = l \pm 1/2$ ，都有：

$$\Delta E_n = -\frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} E_n \cdot \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j + \frac{1}{2}} \right)$$

6. 氢原子光谱精细结构

3. 达尔文修正

对 $l = 0$ 的波函数，它在 $r = 0$ 处不为零。而恰恰是在 $r = 0$ 附近的 $V(r) \ll m_e c^2$ 条件不再满足，必须要做相对论效应的修正，而这一修正

是相对论量子力学特有的，没有经典效应相对应，称之为达尔文修正项

(势能的相对论修正)：

$$\Delta E''_n = \frac{\pi \hbar^2}{2m_e^2 c^2} \cdot \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot |\psi(0)|^2$$

代入 ns 电子在 $r = 0$ 处波函数： $\Delta E''_n = -\frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} n E_n$

$l \neq 0$ 的电子波函数在 $r = 0$ 处的值为零，所以其电子达尔文修正项为零。考虑到 $l = 0$ 电子的相对论质量效应修正和达尔文修正，有：

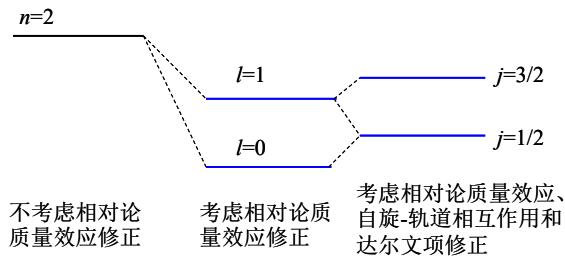
$$\Delta E_n = \Delta E'_n + \Delta E''_n = -\frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} E_n \cdot \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j + \frac{1}{2}} \right)$$

6. 氢原子光谱精细结构

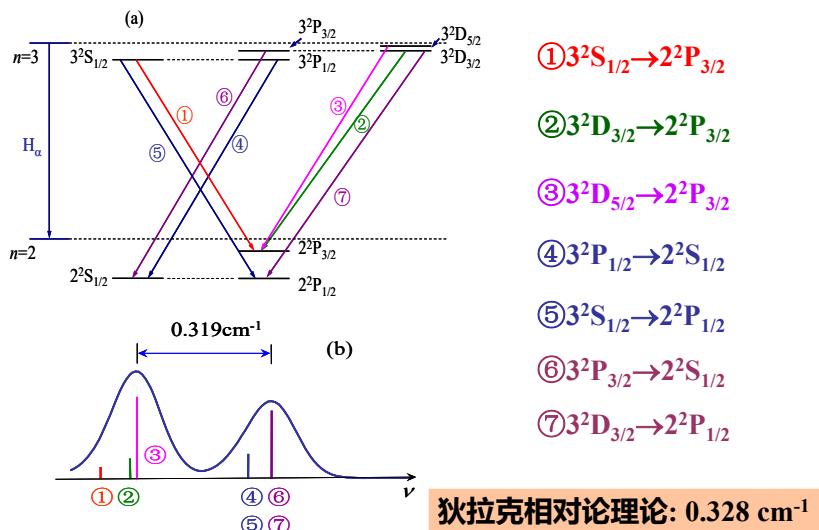
无论 $l=0$ 还是 $l \neq 0$, 考虑到所有相对论效应后, 氢原子的能量修正都相同, 这样氢原子能级的精细结构为:

$$E_{nj} = E_n - \frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} E_n \cdot \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j + \frac{1}{2}} \right)$$

氢原子能级的精细结构对 l 部分简并, 仅由量子数 n 和 j 决定。



6. 氢原子光谱精细结构



7. 兰姆移位

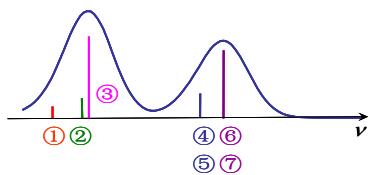
W. V. Houston, Hsieh Y. M. The fine structure of the Balmer lines. Phys. Rev. 1934, 45: 263.

W. V. Houston, A New Method of Analysis of the Structure of H_α and D_α . Phys. Rev. 1937, 51: 446.

R. C. Williams, The Fine Structures of H_α and D_α Under Varying Discharge Conditions. Phys. Rev. 1938, 54: 558



谢玉铭 (1893 - 1986)



精密测量双线的间隔发现：测得的数值比理论值约小了 0.010 cm^{-1}

谢玉铭（1893年6月5日~1986年3月20日），物理学家、教育家。与合作者在氢原子光谱精细结构研究中，发现了后来被称为兰姆移位的现象，这在光谱学和量子电动力学发展史上具有重要意义。对早期燕京大学物理系以及抗日战争时期厦门大学的建设和发展，做出了重要的贡献，为我国培养了许多优秀人才。1921年，燕京大学（当时协和大学已与北平汇文等教会大学合并为燕京大学）物理系主任聘谢玉铭到燕京大学，担任物理实验等课程的教学工作。1923年，他得到洛克斐勒基金会的奖学金资助，赴美留学，进入哥伦比亚大学研究生院攻读物理学。一年后即获硕士学位。为向名师求教，旋即转学到芝加哥大学继续攻读物理学。那时，美国研究物理的教授并获得诺贝尔奖的A. A. 迈克尔逊（MichelSon）和R. A. 密立根（Millikan）都在芝加哥大学物理系任教。谢玉铭到芝加哥大学后，在迈克尔逊的指导下从事光干涉的研究，1926年获博士学位。学成后遵约回燕京大学，起初担任副教授，后任教授。1929年至1932年任物理系主任。1932年赴美后辞去系主任之职。1934年回校任教授。谢玉铭主讲过普通物理学、光学、气体动力论、近代物理学等许多课程，主持过高级物理实验，还指导本科生和研究生的毕业论文。燕京大学物理系成立于1926年，与清华大学物理系同时，而晚于北京大学物理系，但燕京大学物理系在三校中却是最先招收研究生的，从谢玉铭担任系主任的1929年开始，到1937年共招收研究生20余人，其中不少人后来成为我国著名的物理学家，如孟昭英、张文裕、褚圣麟等。

1937年抗日战争开始，他离开北平。同年秋，到湖南大学物理系任教；1938年任教于南迁的唐山交通大学。1939年应厦门大学校长萨本栋之聘任物理系教授。他在厦门大学共任教7年。抗日战争时期，厦门大学由厦门内迁至山城长汀县，办学条件极为艰辛，但他协助萨本栋校长，把厦门大学办成为国内的一流大学。位于闽西山区的厦门大学师资缺乏，但萨本栋校长为提高教学质量，强调并要求教授上基础课。谢玉铭到校后第一学期就开设5门课程，每周担任25课时。萨本栋和谢玉铭、傅鹰、陈子英等教授分别讲授理工科基础课，如微积分、普通物理学、普通化学、普通生物学，为学生以后的学习打好基础。谢玉铭来校后不久即担任理学院院长和数理系主任之职。大约从1942年初开始改任教务长，直到1946年离开厦门大学时为止。由于厦门大学全体师生员工的努力，西迁长汀甚为成功，仪器图书损失很少，以后又有相当的补充，加上学习气氛良好、考试严格，学生学习成绩优良，学生中学术气氛浓厚。

1932—1934年间，谢玉铭应邀到美国加州理工学院任客座教授。他和W. V. 休斯顿（Houston）合作开展氢原子光谱巴尔末系精细结构的研究。他们最初目的是精确测定在光谱学和量子电动力学中均有重大意义的精细结构常数 α 。（ α 在量子电动力学中又称为耦合常数）。 α 在光谱精细结构计算、光子和电子互作用的计算中至关重要，到1930年大部分实验结果认为它等于1/137。 α 恒等于 e^2/hc ，其中 e 为电子电量， h 为普朗克常数 h 除以 2π ， c 为光速，它们分别为量子电动力学、量子理论以及相对论的重要常数。 α 把这三个基本理论联系在一起，自然引起人们极大的兴趣。许多物理学家，例如W. K. 海森伯（Heisenberg）和W. 泡利（Pauli），希望探究 α 为何是1/137，而不是其他值，例如1/136。他们认为，如果揭开这个谜底，即可解决量子电动力学重整化问题。著名天文学家A. 爱丁顿（Eddington）甚至把 α 视为揭开宇宙结构之谜的钥匙。不论著名科学家的观点正确与否，都极大激发了人们对精确测定 α 值的兴趣。

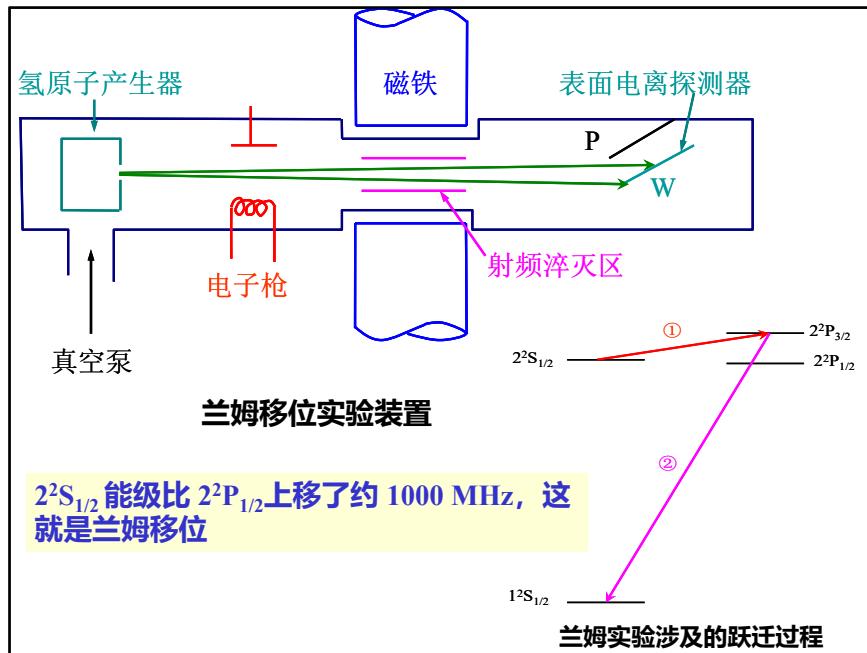
7. 兰姆移位

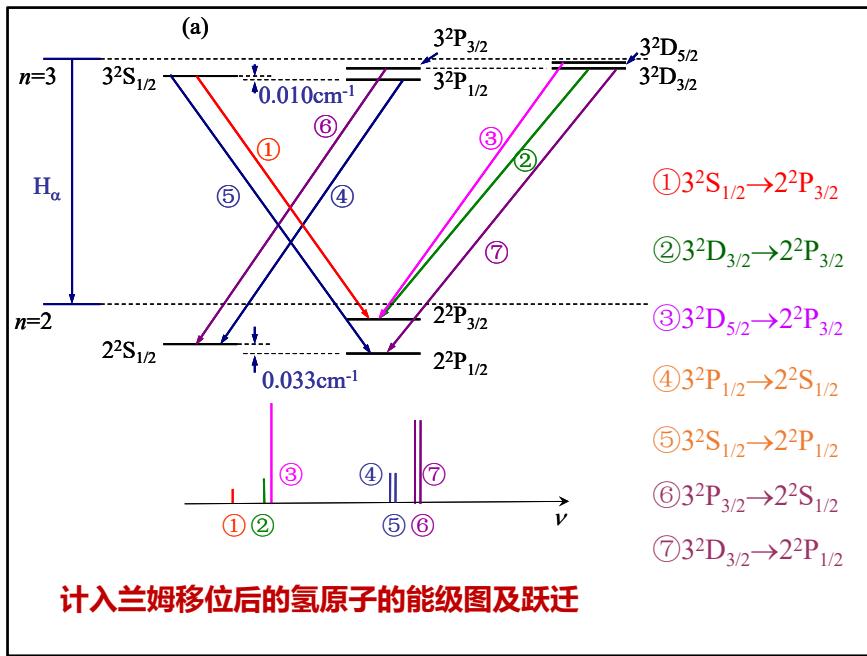
W. E. Lamb 和 R. C. Retherford 于1947年测量了氢原子 $n = 2$ 能级的精细结构。



W. E. Lamb
(1913-2008)
1955年诺贝尔物理学奖

他们的实验分辨率非常高，确凿无疑地表明 H 原子的 $2^2S_{1/2}$ 和 $2^2P_{1/2}$ 能级并不简并，而是前者比后者高了约 0.035 cm^{-1} 。 $2^2S_{1/2}$ 能级的这一移动被称为兰姆移位。





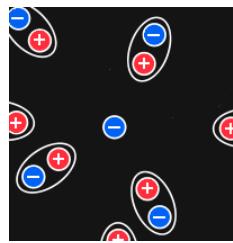
对同一n值， $j=1/2$ 的Lamb Shift最大， $j>1/2$ 的Lamb Shift可忽略。n越大，Lamb Shift越小

7. 兰姆移位

真空极化

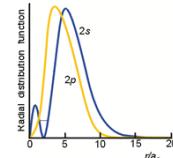
真空中有快速产生和湮灭的虚正负电子对。

氢原子的原子核（即质子）就使真空极化，吸引一部分负电荷靠近它，而将正电荷推离它。由于极化电荷的存在，质子的电场受到屏蔽。在一定距离处观察质子，它的有效电荷比原有值为小。距离愈小，有效电荷愈大。



氢原子的 $^2S_{1/2}$ 态电子距核较 $^2P_{1/2}$ 态的电子为近，感受到的质子有效电荷较大，因此修正的能级位置相对要较低。

对于氢原子的 $^2S_{1/2}$ 态： ~ -27 MHz



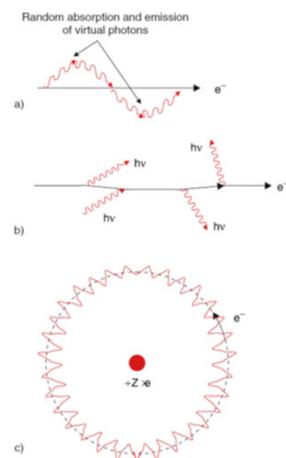
7. 兰姆移位

自能修正

- 电子与自身产生的电磁场作用

- 真空中有虚光子，电子不断发射和吸收虚光子，产生电磁场，因而造成“零场强”的起伏，场强起伏的平均值虽然为零，但它的均方值不为零。
- 这种场强起伏作用于原子中的电子上，使电子轨道发生随机的抖动而产生能级的微小变化。

对于氢原子的 $^2S_{1/2}$ 态: $\sim +1017$ MHz



电子与电磁场真空涨落之间的相互作用

7. 兰姆移位

反常磁矩

1948年，库什 (P. Kusch) 和弗利 (H. M. Foley) 发现了电子的反常磁矩。

利用拉比 (I. I. Rabi) 发展起来的原子束磁共振实验技术，精密测量了电子的自旋磁矩。

Dirac理论: $|\mu_{SZ}| = |-g_s m_s \mu_B| = \mu_B$

Kusch实验: $|\mu_{SZ}| \approx 1.00119 \pm 0.00005 \mu_B$

$$g = 2(1 + a) \rightarrow \text{电子的反常磁矩!}$$



Polykarp Kusch
(1911–1993)



I. I. Rabi
(1898–1988)



H. G. Dehmelt
(1922 -)



W. Paul
(1913-1933)

Dehmelt 和 Paul 发展了离子阱技术。利用该技术德默尔特可以将单个电子囚禁在阱内长达几个星期，再结合磁共振技术直接测量电子的自旋 g 因子。

$$a^E = 1159652188(4) \times 10^{-12} \quad a^T = 1159652133(29) \times 10^{-12}$$

对于氢原子的 ${}^2S_{1/2}$ 态: $\sim +68$ MHz

Rabi: 1944年诺贝尔物理学奖；Kusch和Lamb:1955年诺贝尔物理学奖；德默尔特 (H. G. Dehmelt) 和保罗 (W. Paul): 1989年 诺贝尔物理学奖

7. 兰姆移位

氢原子的 $^2S_{1/2}$ 态的Lamb移位

真空极化: ~ -27 MHz

自能修正: $\sim +1017$ MHz

反常磁矩: $\sim +68$ MHz

总计: ~ 1058 MHz

更精确的实验结果为: (1057.839 ± 0.012) MHz



Julian S. Schwinger
(1918 - 1994)



朝永振一郎
(1906 - 1979)



Richard P. Feynman
(1918 - 1988)

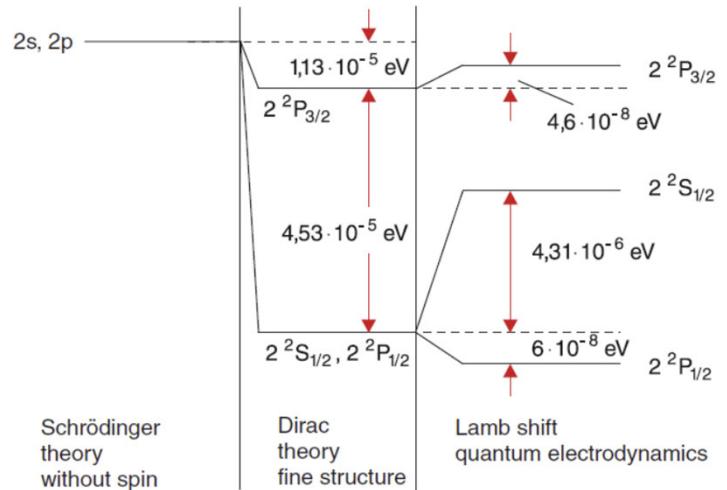
促进了量子电动力学(QED)的发展

施温格 (J. Schwinger)、朝永振一郎和费曼 (R. P. Feynman) 由于量子电动力学理论工作分享了1965年的诺贝尔物理奖。

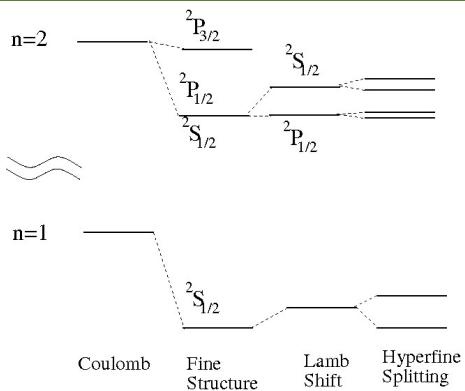
QED: 1057.866(5) MHz

QED: $a_{th} = 1159652232(31) \times 10^{-12}$

7. 兰姆移位



8. 氢原子能级的超精细结构



所谓**超精细结构**，是指比精细结构小了三个数量级的能级移动或分裂，它源自原子核的自旋角动量 \vec{I} ，电四极矩 \vec{Q} 及同位素效应的影响，其数值只有 $10^{-1} \sim 10^{-2} \text{ m}^{-1}$ 。

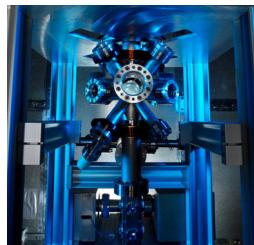
8. 氢原子能级的超精细结构

将太阳每连续两次经过观察者所在的子午线的时间称为一个太阳日 (apparent solar day)。取一年中所有太阳日的平均值作为时间的标准，称为一个平均太阳日 (mean solar day)。1秒 ≈ 1 平均太阳日的 86400 分之一。

然而，天文观察发现地球的自转越来越慢，因而平均太阳日越来越长。太阳回归年 (tropical year) 每个世纪大约变长 0.5 秒。

1956年重新定义秒：1秒 ≈ 1900年的太阳回归年的 $31,556,925.9747$ 分之一

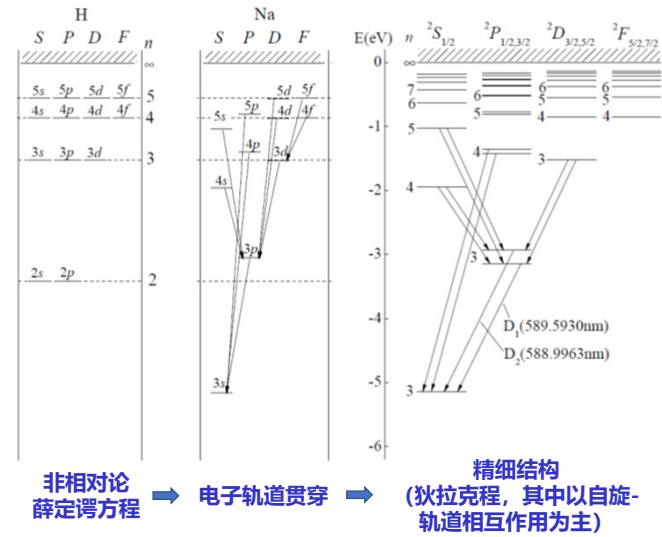
精度提高了4个量级，但作为标准很不方便。



1967年第十三届国际计量大会：

1秒 ≈ 海平面上的 ^{133}Cs 原子基态的两个超精细能级在零磁场中跃迁辐射的周期的9192631770倍。

9. 本章小结



9. 本章小结

