

# 《原子物理学》

## 第四章 原子中电子的自旋

## LAUREATES

[Breakthrough Prize](#) [Special Breakthrough Prize](#) [New Horizons Prize](#) [Physics Frontiers Prize](#)

[2025](#) [2024](#) [2023](#) [2022](#) [2021](#) [2020](#) [2019](#) [2018](#) [2017](#) [2016](#) [2015](#) [2014](#) [2013](#) [2012](#)

The 2025 Breakthrough Prize in Fundamental Physics is awarded co-authors of publications based on CERN's Large Hadron Collider Run-2 data released 2015 and July 15, 2024, at the experimental collaborations ATLAS, CMS, ALICE and LHCb. (ATLAS – 5,345 researchers; CMS – 4,550; ALICE – 1,869; LHCb – 1,000). The \$3 million prize is allocated to ATLAS (\$1 million), CMS (\$1 million), ALICE (\$500,000) and LHCb (\$500,000). In consultation with the leaders of the experiments, the Breakthrough Prize Foundation donated 100 percent of the prize funds to the CERN & Society Foundation. The prize money will be used by the collaborations to offer grants for doctoral students from member institutes to spend research time at CERN, giving the students experience working at the forefront of particle physics and new expertise to bring back to their home countries and regions. The name of each winner can be found on the experiment pages below.



[ALICE Collaboration](#)



[ATLAS Collaboration](#)



[CMS Collaboration](#)



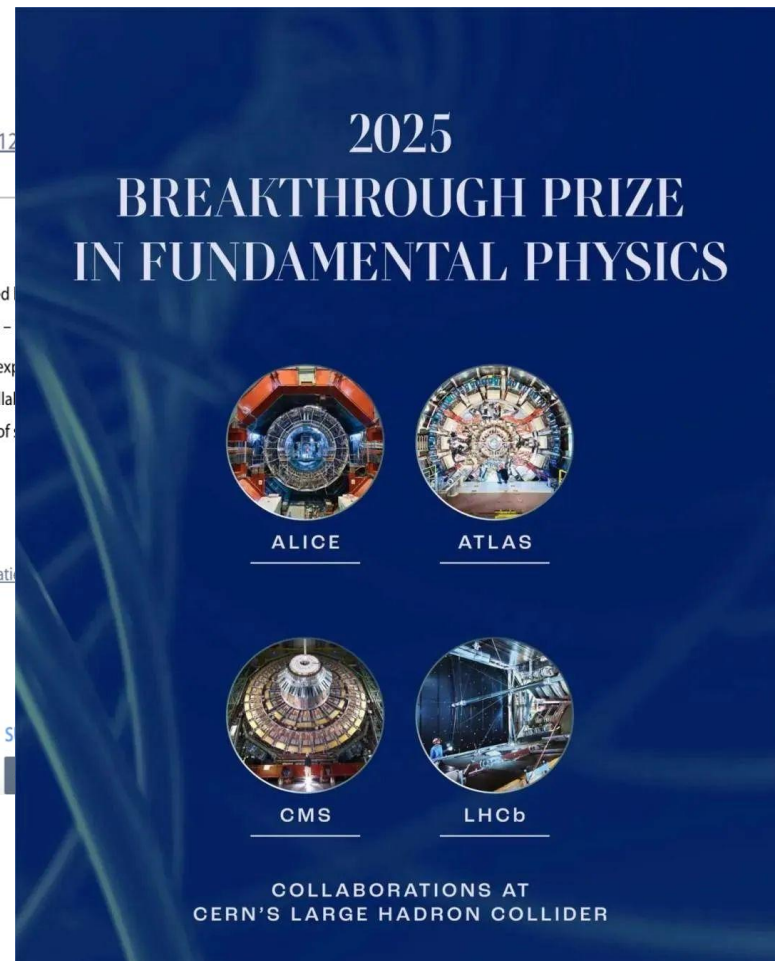
[LHCb Collaboration](#)

BREAKTHROUGH  
INITIATIVES

BREAKTHROUGH

[MISSION](#) [BOARD](#) [TROPHY](#) [EVENTS](#) [NOMINATIONS](#) [NEWS](#) [CONTACTS](#) [MANIFESTO](#)

YouTube



# 上一章回顾

- 电子轨道运动的角动量，磁矩
- 电子自旋角动量，自旋磁矩
- LS耦合:  $J=L+S$  矢量相加, 量子化
- 朗德因子

$$g = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}$$

- 斯特恩-盖拉赫实验

表 6.2 斯特恩—盖拉赫实验结果

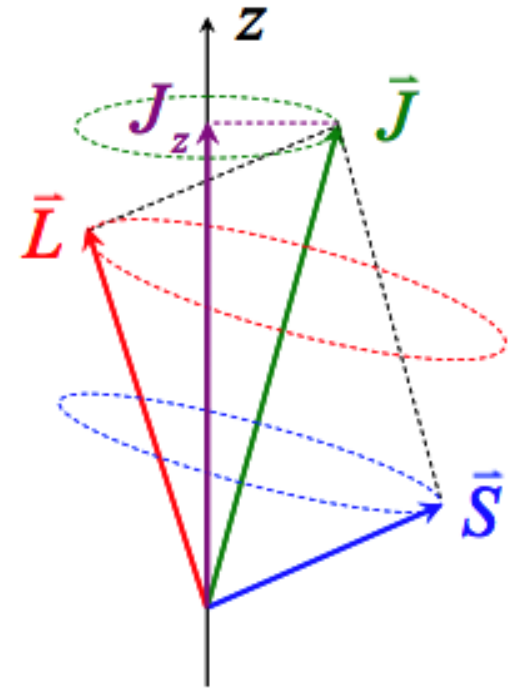
原子	基态	$g$	$Mg$	相片图样
$Sn, Cd, Hg, Pb$	$^1S_0$	—	0	
$Sn, Pb$	$^3P_0$	—	0	
$H, Li, Na, K$	$^2S_{\frac{1}{2}}$	2	$\pm 1$	
$Cu, Ag, Au$	$^2P_{\frac{1}{2}}$	$\frac{2}{3}$	$\pm \frac{1}{3}$	
$Tl$	$^3P_{\frac{1}{2}}$	$\frac{3}{2}$	$\pm 3, \pm \frac{3}{2}, 0$	
$O$	$^3P_2$	$\frac{3}{2}$	$\pm 3, \pm \frac{3}{2}, 0$	
	$^3P_1$	$\frac{3}{2}$	$\pm \frac{3}{2}, 0$	
	$^3P_0$	—	0	

# 电子的运动：轨道与自旋耦合

轨道角动量：  $L = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}$   
 $l = 0, 1, 2 \cdots n-1$

自旋角动量：  $S = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi} \quad s = \frac{1}{2}$

总角动量  
(矢量相加) :  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad J = \sqrt{j(j+1)} \frac{h}{2\pi}$   
 $j = l + s, l + s - 1, \dots, |l - s|$



自旋-轨道耦合

当  $l > s$  时，共  $2s + 1$  个值

当  $l < s$  时，共  $2l + 1$  个值

多个电子

	1A
1	1 <b>H</b> $1s^1$
2	3 <b>Li</b> $2s^1$
3	11 <b>Na</b> $3s^1$
4	19 <b>K</b> $4s^1$
5	37 <b>Rb</b> $5s^1$
6	55 <b>Cs</b> $6s^1$
7	87 <b>Fr</b> $7s^1$

# 碱金属双线

# 碱金属价电子与原子实

$$\text{Li: } Z=3=2\times 1^2+1$$

$$\text{Na: } Z=11=2\times (1^2+2^2)+1$$

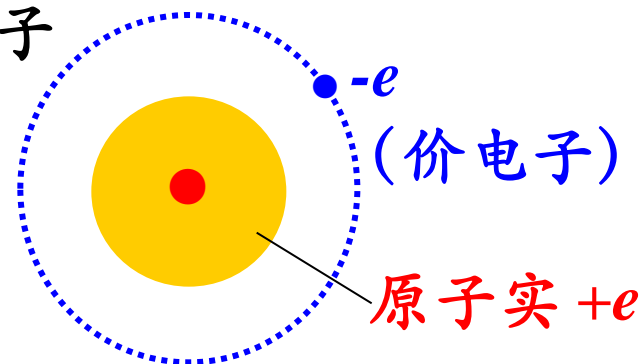
$$\text{K: } Z=19=2\times (1^2+2^2+2^2)+1$$

$$\text{Rb: } Z=37=2\times (1^2+2^2+3^2+2^2)+1$$

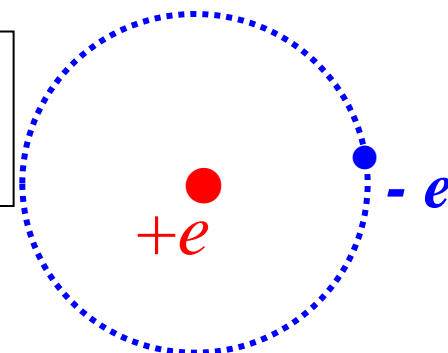
$$\text{Cs: } Z=55=2\times (1^2+2^2+3^2+3^2+2^2)+1$$

$$\text{Fr: } Z=87=2\times (1^2+2^2+3^2+4^2+3^2+2^2)+1$$

碱金属原子



H原子



**共同之处：**最外层只有一个电子  $\Rightarrow$  价电子  
其余部分和核形成一个坚固的团体  $\Rightarrow$  原子实

**碱金属原子：**带一个正电荷的原子实+ 一个价电子

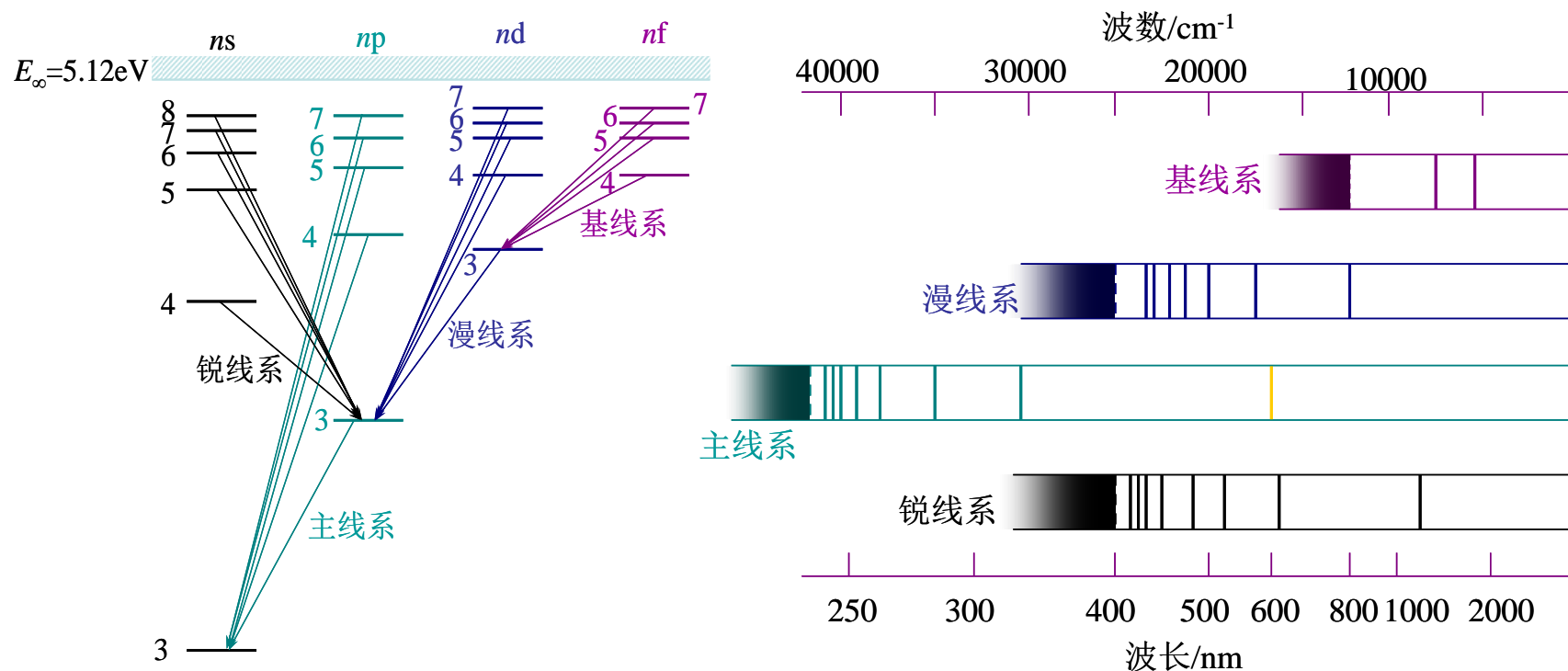
**H原子：**带一个正电荷的原子核+一个电子

**首先是基态不同：**Li、Na、K、Rb、Cs、Fr的基态依次为  
2s、3s、4s、5s、6s、7s。

**其次是能量不同**

# 碱金属原子的能级结构和光谱

不考虑自旋-轨道相互作用时钠原子的能级图和跃迁



- 碱金属原子的里德伯公式

$$\tilde{\nu} = T_{m^*} - T_{n^*} = R \left( \frac{1}{m^{*2}} - \frac{1}{n^{*2}} \right) \quad n^* > m^*$$

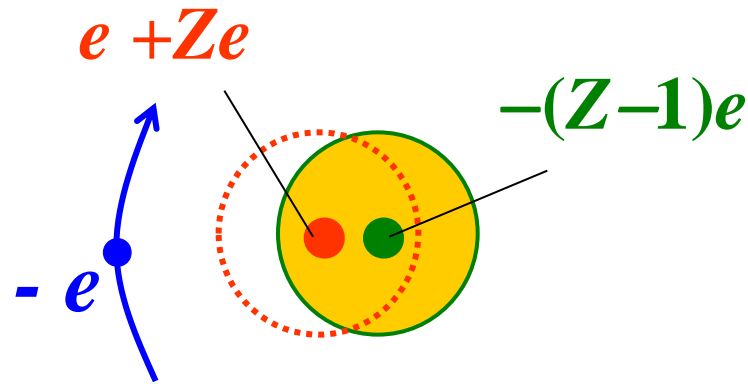
# 碱金属的能级结构与氢原子的区别

- 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！( $n>1$ )
- 碱金属原子的能量高低主要取决于其电子组态（价电子 $n$ 和 $l$ 的取值）。 $n$ 相同时， $l$ 越大能量越高； $l$ 相同时， $n$ 越大能量越高。
- 轨道贯穿效应 + 原子实极化  $\Rightarrow$  能级区别于氢原子能级 $E_n$
- 碱金属原子的能量主要由 $n$ 和 $l$ 决定

$$E_{nl} = -\frac{1}{2}m_e c^2 \alpha^2 \frac{Z_{nl}^{*2}}{n^2} = -\frac{1}{2}m_e c^2 \alpha^2 \frac{1}{(n - \Delta_{nl})^2}$$



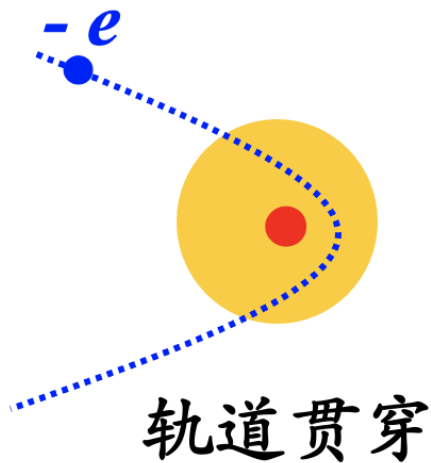
# 原子实极化



## 原子实极化

- 价电子对原子实中负电荷的排斥  $\Rightarrow$  负电荷的重心向远离电子方向移动  $\Rightarrow$  原子实的极化
- 原子实中所有电子电荷的和为  $-(Z-1)e$ ，电荷重心偏移后，这部分负电荷与原子核中相应部分的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。

# 轨道贯穿

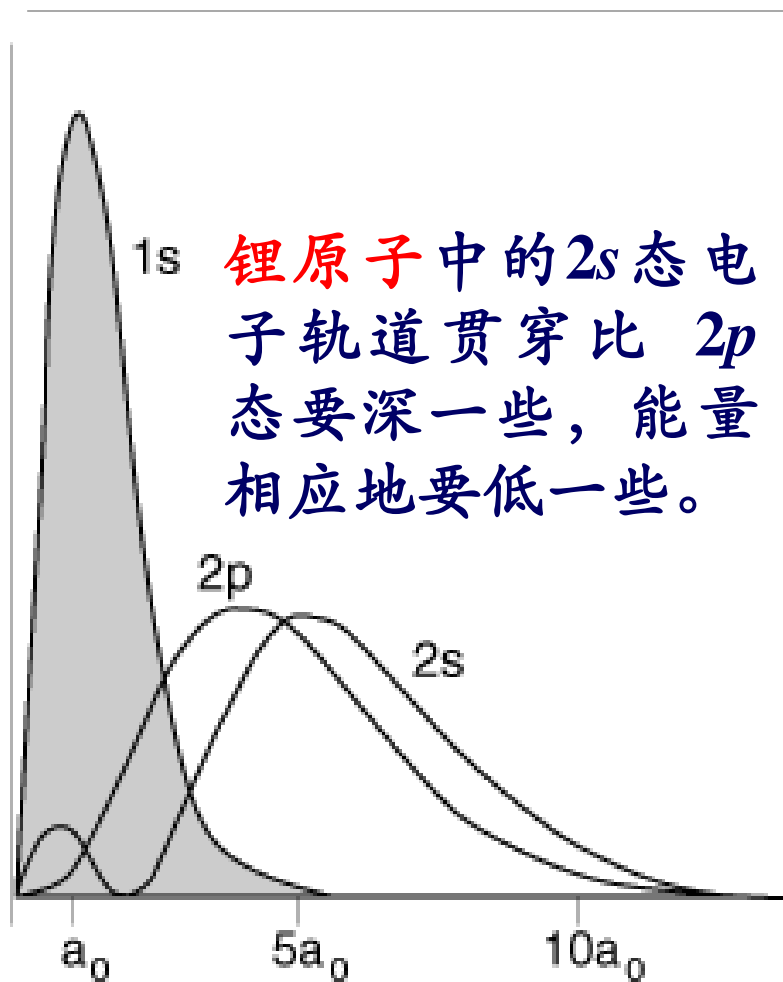


- 对于不同的  $l$ ，有不同的电子云分布，分别相应于不同的“轨道”。
- 对于  $l$  较小的轨道，电子有可能进入原子实，这称为**轨道贯穿**。
- 轨道贯穿使电子**感受**到了**更多正电荷**的作用，因此**能量要降低**。

$$E_n = -\frac{Rhc}{n^2} \rightarrow -\frac{RhcZ^{*2}}{n^2}$$

# 电子云与轨道贯穿

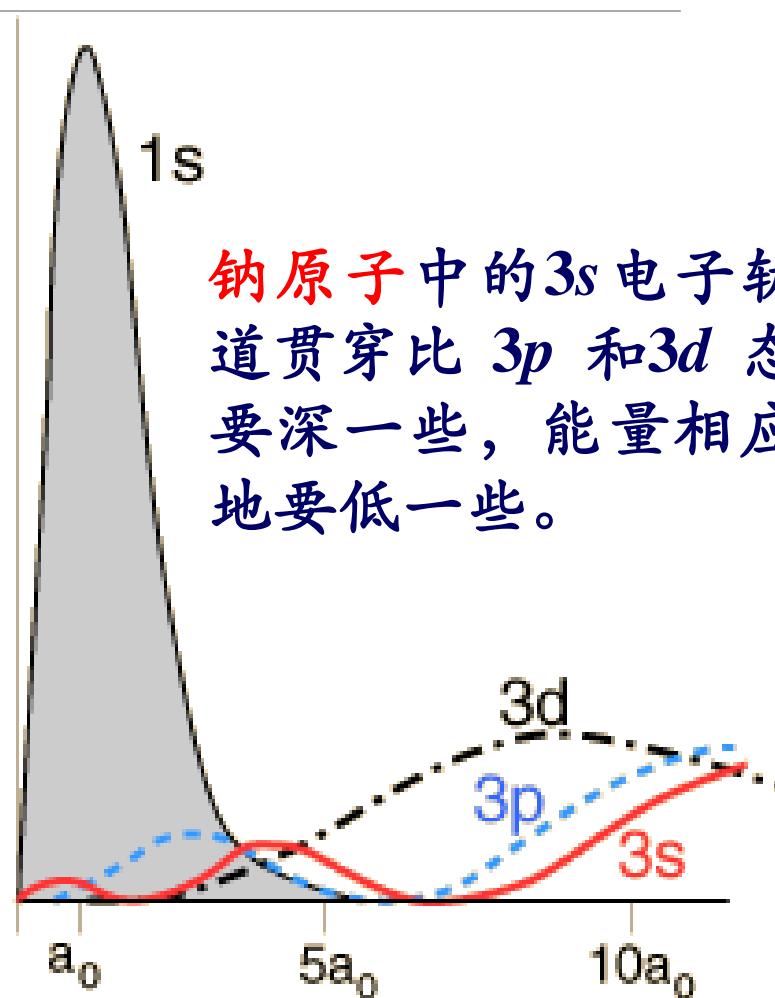
电子出现概率



锂原子中的2s态电子轨道贯穿比2p态要深一些，能量相应地要低一些。

原子半径/玻尔

电子出现概率



钠原子中的3s电子轨道贯穿比3p和3d态要深一些，能量相应地要低一些。

原子半径/玻尔

# 轨道贯穿

原子实与原子核有不同之处，价电子轨道会有几率穿过原子实。在原子实内部价电子感受到的正电荷不再是1，而是大于1的值： $Z^*$ ，按照单电子的图像可以把价电子的能量写为：

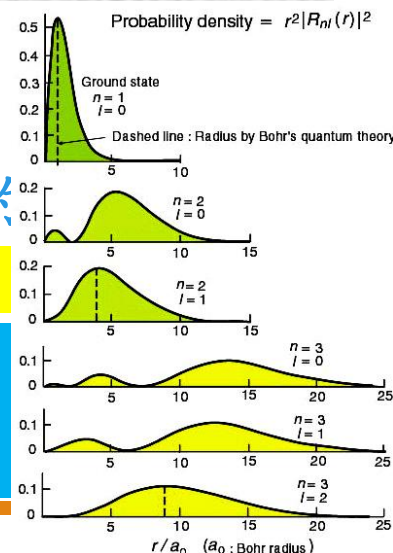
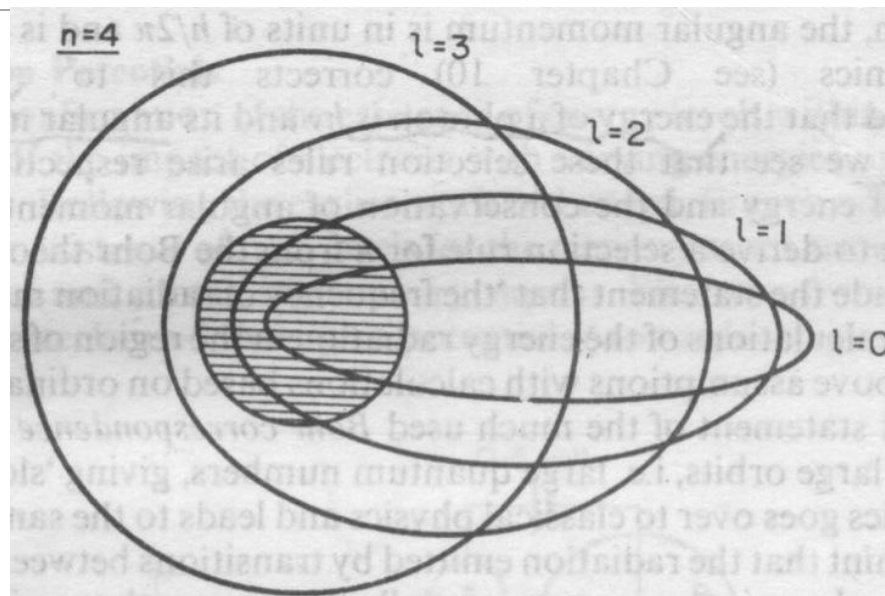
$$E_n = -\frac{1}{2}\mu\alpha^2 c^2 \frac{Z^{*2}}{n^2}$$

电子与原子实的约化质量： $\mu$ ； $Z^* > 1$ 为有效电荷

相同的主量子数 $n$ ，轨道角动量 $l$ 小的电子，出现在原子实内的几率大，感受到的有效核电荷越大，即：

$$Z_{ns}^* > Z_{np}^* > Z_{nd}^*$$

因此碱金属价电子的能级对轨道量子数的简并解除，能级依赖于主量子数和轨道量子数。



# 碱金属原子的能级: 轨道贯穿

价电子的能级:

$$E_{nl} = -\frac{1}{2}\mu\alpha^2c^2\frac{Z_{nl}^*}{n^2} = -\frac{1}{2}\mu\alpha^2c^2\frac{1}{n^{*2}}$$
$$n^* = n/Z_{nl}^*$$

$n^* = (n - \Delta_{nl})$ ,  $\Delta_{nl}$  称为量子数亏损, 上式改写为

$$E_{nl} = -\frac{1}{2}\mu\alpha^2c^2\frac{1}{(n - \Delta_{nl})^2} = -\frac{Rhc}{(n - \Delta_{nl})^2}$$

光谱项:

$$T_{n,l} = \frac{R}{(n - \Delta_l)^2}$$

$$n^* = n/Z^* < n \rightarrow E_{nl} = -\frac{-Rhc}{n^{*2}} < E_n = -\frac{-Rhc}{n^2},$$

$$n^* = n/Z^* < n \rightarrow T_{nl} = \frac{R}{n^{*2}} > T_n = \frac{R}{n^2}$$

$l \rightarrow \text{小} \Rightarrow \text{贯穿几率大} \Rightarrow \text{能量低} \Rightarrow E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf} \cdots \cdots < E_n$

# 钠原子能级的量子数亏损 $\Delta_{nl}$

$l \backslash n$	3	4	5	6	7	8
0	1.373	1.358	1.354	1.352	1.351	1.351
1	0.883	0.867	0.862	0.860	0.859	0.858
2	0.011	0.0134	0.0145	0.0156	0.0161	0.0155
3		0.0019	0.0026	0.0029	0.0036	0.0043

主线系:  $np \rightarrow 3s$   $\tilde{\nu}_n = \frac{R}{(3 - \Delta_s)^2} - \frac{R}{(n - \Delta_p)^2} \quad n=3,4,5\dots$

Principal Series

锐线系:  $ns \rightarrow 3p$   $\tilde{\nu}_n = \frac{R}{(3 - \Delta_p)^2} - \frac{R}{(n - \Delta_s)^2} \quad n=4,5,6\dots$

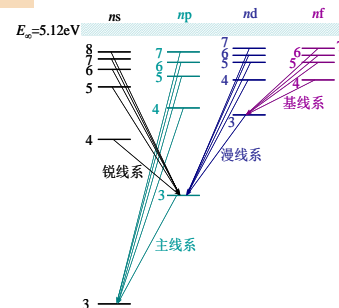
Sharp Series

漫线系:  $nd \rightarrow 3p$   $\tilde{\nu}_n = \frac{R}{(3 - \Delta_p)^2} - \frac{R}{(n - \Delta_d)^2} \quad n=3,4,5\dots$

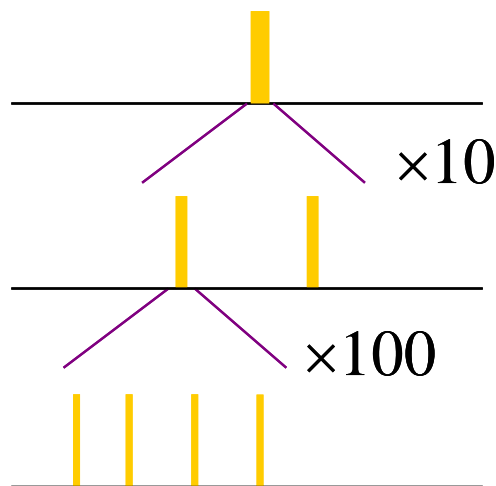
Diffuse Series

基线系:  $nf \rightarrow 3d$   $\tilde{\nu}_n = \frac{R}{(3 - \Delta_d)^2} - \frac{R}{(n - \Delta_f)^2} \quad n=4,5,6\dots$

Fundamental Series



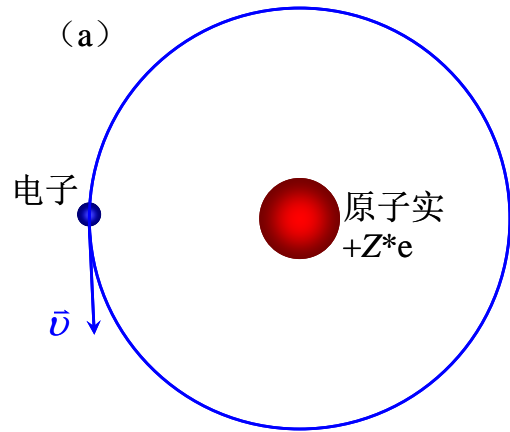
# 钠黄线的精细和超精细结构



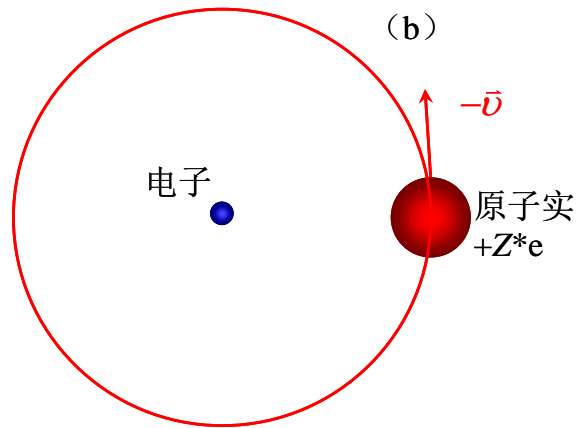
- 对于著名的钠黄线的谱线结构，最初人们看到的是一条黄线（**注意：无外磁场！**）。随着对光谱线分辨能力的提高，发现原来这一条黄线是由**两条谱线**组成的。
- 而到了20世纪中叶，人们又注意到钠黄线双线中的每一条还有**更精细的结构**。

- ◆ **磁相互作用**使原子能级结构发生的细小分裂或者移动，被称为原子的精细和超精细结构
- ◆ 前面的谱线讨论忽略了**自旋磁矩**和**轨道磁矩**之间的相互作用（**精细结构**），原子**核磁矩**和**电子磁矩**之间的相互作用（**超精细结构**）。

# 自旋-轨道相互作用



原子实静止坐标系下电子的运动



电子静止坐标系下原子实的运动

电子的轨道磁矩和自旋磁矩发生的磁相互作用

取电子静止系，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  $\vec{L} = \vec{r} \times m\vec{v}$

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

自旋磁矩在该磁场中的势能：

$$\bar{\mu}_s = -\frac{g_s \mu_B}{\hbar} \vec{S}$$

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



# 自旋-轨道相互作用

回到原子实静止坐标系，考虑到**相对论变换**，有：

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

实际自旋轨道相互作用的能量：
$$U = \frac{1}{2} \frac{Z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e^2 c^2} \frac{1}{r^3} \vec{S} \cdot \vec{L}$$

- 对于单电子原子（碱金属），由于电子自旋有两个方向，会使轨道角动量  $l \neq 0$  的能级发生分裂：

由于  $s = \frac{1}{2}$  当  $l = 0$  时,  $j = s = \frac{1}{2}$ , **一个值**。  
当  $l = 1, 2, 3 \dots$  时,  $j = l \pm \frac{1}{2}$ , **两个值**。

# 自旋-轨道相互作用引入的势能

由  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  得:  $\vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{1}{2} [J^2 - L^2 - S^2]$

自旋-轨道相互作用引入的势能为:

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

- $r$  是一个变量, 需用平均值代替:

$$\overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)} = \frac{Z^{*3}}{a_1^3 n^3 l(l + \frac{1}{2})(l + 1)} \quad \text{其中: } a_1 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{4\pi^2 m e^2}$$

- 代入得到自旋-轨道耦合能量  $E_{l,s}$  为:

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

# 碱金属原子能级的分裂

原子的总能量:  $E = E_{n,l} + \Delta E_{l,s}$   $E_{n,l} = -hc \frac{R}{(n - \Delta_l)^2}$   
 $j = l \pm \frac{1}{2}$ , 能级分裂为双层

当  $j = l + \frac{1}{2}$  时,  $\Delta E_{l,s}^1 = \frac{Rhc\alpha^2 Z^{*4}}{2n^3(l + \frac{1}{2})(l + 1)}$

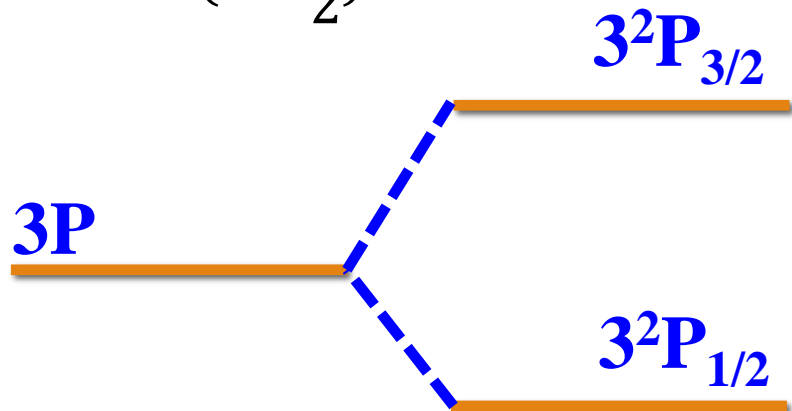
当  $j = l - \frac{1}{2}$  时,  $\Delta E_{l,s}^2 = -\frac{Rhc\alpha^2 Z^{*4}}{2n^3 l(l + \frac{1}{2})}$

双层能级的间隔:

$$\Delta E_{n,l} = \Delta E_{l,s}^1 - \Delta E_{l,s}^2 = \frac{Rhc\alpha^2 Z^{*4}}{n^3 l(l + 1)}$$

$$= -\frac{\alpha^2 Z_{nl}^{*2}}{n} E_{nl} \frac{1}{l(l + 1)}$$

$l \neq 0$



# 自旋-轨道耦合对 $n$ 、 $l$ 的依赖关系的讨论

双层能级的间隔:

$$\Delta E_{n,l} = \frac{Rhca^2 Z^{*4}}{n^3 l(l+1)} \quad l \neq 0$$

$U$  反比于 $r^3$ , 而 $r$ 与 $n$ 、 $l$ 有关  
 $n$ 相同时,  $l$  越大,  $\Delta E$  越小  
 $l$  相同时,  $n$  越大,  $\Delta E$  越小

Na原子不同 $n$ 、 $l$ 时的能级分裂 (以 $\text{cm}^{-1}$ 为单位)

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

类似地 $\Delta E$ 还正比于 $Z^{*4}$

碱金属共振线的分裂 (以 $\text{cm}^{-1}$ 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

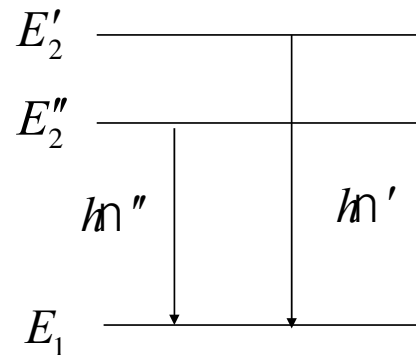
# 原子内部磁场强度的估算

自旋-轨道耦合能量公式:

$$U = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_{\text{内}} = m_s g_s \mu_B B_{\text{内}}$$

由于  $m_s = \pm 1/2$ , 可知能级分裂值为:

$$\Delta E = \left[ \frac{1}{2} - \left( -\frac{1}{2} \right) \right] g_s \mu_B B_{\text{内}} = 2\mu_B B_{\text{内}} \quad B_{\text{内}} = \frac{\Delta E}{2\mu_B} = \frac{hc}{2\mu_B} \left( \frac{1}{\lambda'} - \frac{1}{\lambda''} \right)$$



碱金属原子最外层电子 ( $l=1$ ) 感受到的内磁场:

原子	Li(2p)	Na(3p)	K(4p)	Rb(5p)	Cs(6p)
能级分裂 ( $\text{cm}^{-1}$ )	0.34	17.2	57.7	237.6	554.1
$B_{\text{内}}$ (T)	0.728	38.8	121	509.0	1187

原子内的有效磁场非常大!

# 日常磁场强度

特斯拉	例子
$10^{-10} \text{ T} \sim 10^{-8} \text{ T}$	外太空中，磁通量密度在0.1到10纳特斯拉之间。
$3.1 \times 10^{-5} \text{ T}$	在赤道 $0^\circ$ 纬度上，地球磁场的磁密是 $31 \mu\text{T}$ 。
$2 \times 10^{-5} \text{ T}$	在 $50^\circ$ 纬度地区，地球磁场的磁密是20微特斯拉。
$0.001 \text{ T}$	一个冰箱贴 <sup>[a]</sup> 的磁场是1毫特斯拉。
$1 \text{ T}$	一大型30磅的扩音器磁铁，线圈间的磁场。

- 医院用的磁共振造影主磁铁常为1.5 T及3 T最高达4 T；（对人）研究用途的最高达7 T
- 太阳黑子的磁场强度为 10 T
- 化学研究上的核磁共振主磁铁常为11.74 T；以超导磁铁达成者，最高磁场达25 T
- 人类于实验室（佛罗里达州立大学的美国国家高磁场实验室<sup>[3]</sup>，位在美国佛罗里达州塔拉哈西）中产生最强的持续磁场为 45 T <sup>[4]</sup>
- 实验室中产生的瞬间最强磁场的纪录为80 T (大阪大学 <sup>[5]</sup>)，
- 最强的人造磁场是2800 T（爆炸产生于俄国萨罗夫）
- 在中子星上的磁场等级为1至100万 ( $10^6$ ) 特斯拉 ( $10^6 \text{ T}$ 至 $10^8 \text{ T}$ )
- 在磁星上的磁场等级为0.1至100亿 ( $10^9$ ) 特斯拉 ( $10^8 \text{ T}$ 至 $10^{11} \text{ T}$ )
- 理论预估中子星最大磁场，同时也是任何可能的最大自然界磁场为  $10^{13} \text{ T}$



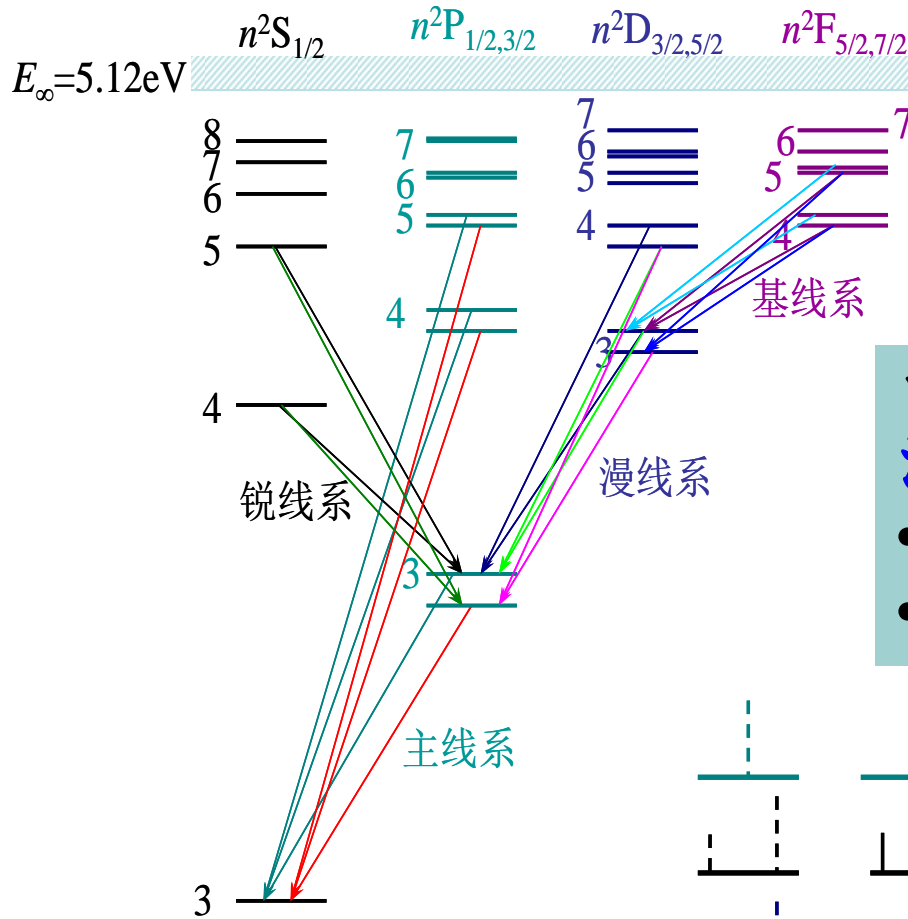
全世界最强，非脉冲式（持续性）的磁铁，位在美国佛罗里达州塔拉哈西。

# 氢原子的类似能级分裂、 $Z^*$ 估计

双层能级的间隔: 
$$\Delta E_{l,s} = \frac{Rhc\alpha^2 Z^{*4}}{n^3 l(l+1)} \quad l \neq 0$$

- 氢原子最大的能级分裂: 2P态 (为什么?)  
( $l=1, n=2$ )  $\Rightarrow \Delta E \sim 4.53 \times 10^{-5} \text{ eV}$  ( $\sim 0.365 \text{ cm}^{-1}$ )
- 对于钠黄色双线:  $\Delta E \propto Z^{*4}$   
我们测量出钠3P态 $3^2P_{3/2}$ 和 $3^2P_{1/2}$ 之间的能量分裂为 ( $l=1, n=3$ ):  $\Delta E \sim 2.1 \text{ meV}$  (注意不是MeV)  
 $\Rightarrow Z^* \sim 3.5$

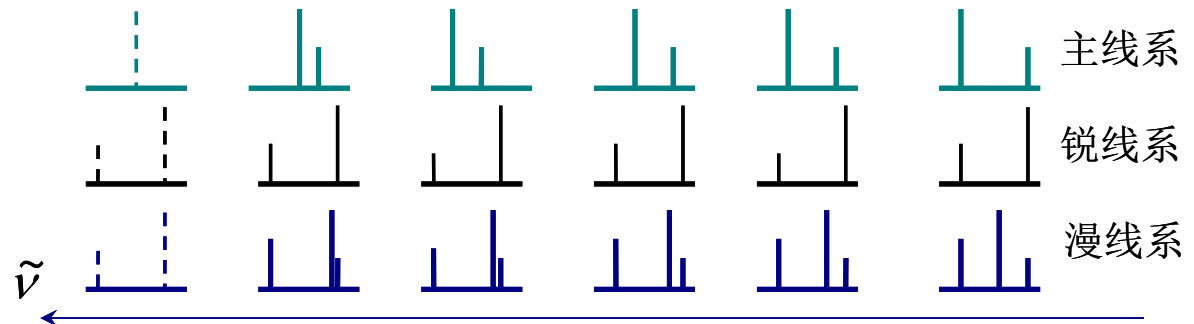
# 自旋-轨道耦合导致的能级分裂



由于自旋-轨道相互作用的存在，除了 $ns$ 以外，其余 $np$ 、 $nd$ 、 $nf$ 能级都分裂为2条；

由于选择定则限制： $\Delta j = 0, \pm 1$   
漫线系由三条谱线组成：

- $n^2D_{3/2} \rightarrow 3^2P_{3/2,1/2}$
- $n^2D_{5/2} \rightarrow 3^2P_{3/2}$



$$\Delta E_{l,s} = \frac{Rhca^2 Z^{*4}}{n^3 l(l+1)}$$



# 对碱金属光谱精细结构的解释

- 跃迁选择定则:  $\Delta l = \pm 1$   $\Delta j = 0, \pm 1$   $\Delta m_l = 0, \pm 1$
- 主线系:  $\tilde{\nu} = 2s - np$   $n^2P_{1/2} \rightarrow 2^2S_{1/2}$   $n^2P_{3/2} \rightarrow 2^2S_{1/2}$
- 锐线系:  $\tilde{\nu} = 2p - ns$   $n^2S_{1/2} \rightarrow 2^2P_{1/2}$   $n^2S_{1/2} \rightarrow 2^2P_{3/2}$
- 漫线系:  $\tilde{\nu} = 2p - nd$   $n^2D_{3/2} \rightarrow 2^2P_{3/2}$   $n^2D_{3/2} \rightarrow 2^2P_{1/2}$   
 $n^2D_{5/2} \rightarrow 2^2P_{3/2}$   $n^2D_{5/2} \rightarrow 2^2P_{1/2}$
- 基线系:  $\tilde{\nu} = 3d - nf$   $n^2F_{5/2} \rightarrow 3^2D_{5/2}$   $n^2F_{5/2} \rightarrow 3^2D_{3/2}$   
 $n^2F_{7/2} \rightarrow 3^2D_{5/2}$   $n^2F_{7/2} \rightarrow 3^2D_{3/2}$

# 对碱金属光谱精细结构的解释

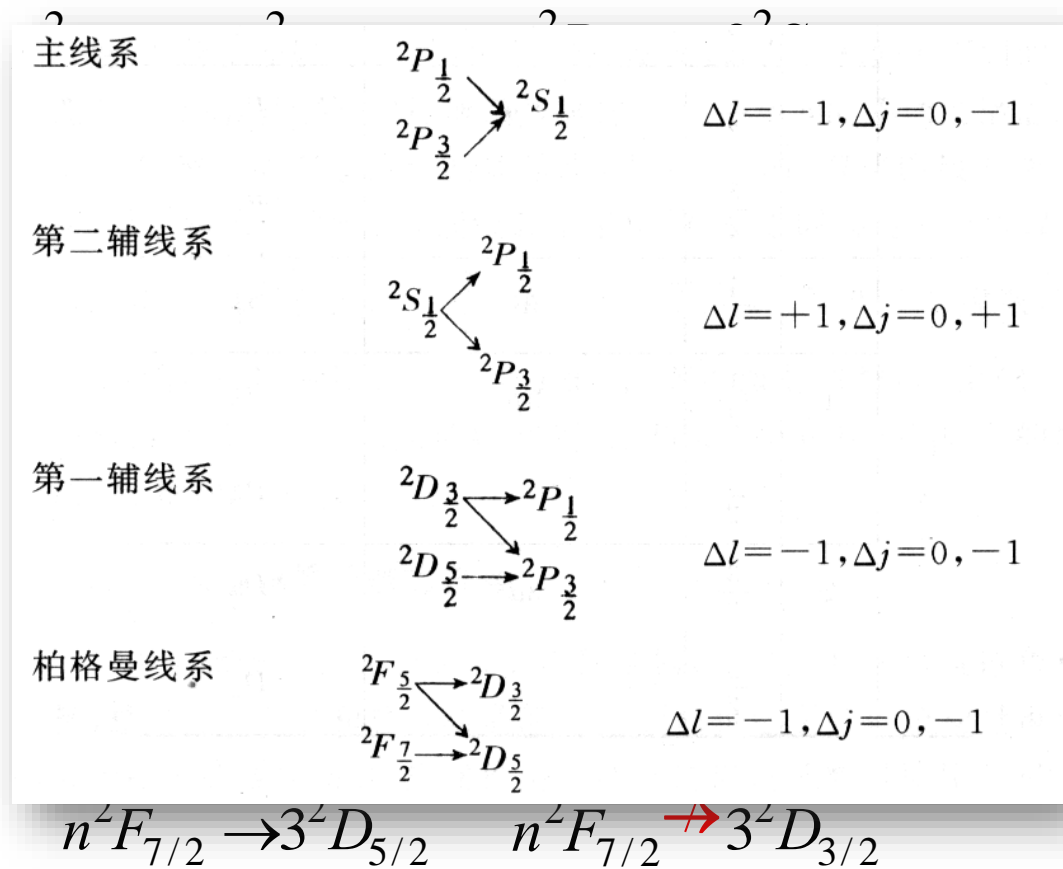
• 跃迁选择定则:  $\Delta l = \pm 1$   $\Delta j = 0, \pm 1$

• 主线系:  $\tilde{\nu} = 2s - np$

• 锐线系:  $\tilde{\nu} = 2p - ns$

• 漫线系:  $\tilde{\nu} = 2p - nd$

• 基线系:  $\tilde{\nu} = 3d - nf$



由所得 $\Delta E_{ls}$ 的结果知，双线分裂间距（or精细结构裂距）随 $Z$ 的增大而急剧增加，随主量子数 $n$ 的增加而减少，这些结论与实验事实相符。此外， $Z$ 越大，裂距越大，所以碱金属原子谱线的精细结构比氢原子容易观察到。

能谱的粗结构：能量数量级为  $\alpha^2 E_0$

能谱的精细结构：能量数量级为  $\alpha^4 E_0$

在单电子原子能谱中，起主导作用的静电作用给出能谱的粗结构；而自旋轨道作用所给出的能量差引起能谱的精细结构。

精细结构是粗结构的  $\alpha^2$  倍，这也是将 $\alpha$ 称为精细结构常数的原因。

# 氢原子光谱的精细结构

# 相对论质量效应的修正

- 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。
- 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：

$$T = \left( p^2 c^2 + m_e^2 c^4 \right)^{1/2} - m_e c^2 = m_e c^2 \left( 1 + \frac{p^2}{m_e^2 c^2} \right)^{1/2} - m_e c^2$$

$$\approx m_e c^2 \left( 1 + \frac{p^2}{2m_e^2 c^2} - \frac{p^4}{8m_e^4 c^4} + \dots \right) - m_e c^2$$

$$= \frac{p^2}{2m_e} - \frac{p^4}{8m_e^3 c^2} + \dots$$

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

$$(1+x)^a = 1 + ax + \frac{a(a-1)}{2!}x^2 + \dots + \frac{a(a-1)\dots(a-n+1)}{n!}x^n + o(x^n)$$

# 相对论质量效应的修正

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

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

$$E = T + V$$

$E_n$  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。

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

# 相对论修正导致的能级分裂

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{n} \frac{Z}{a_1}$$

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{2}{n^3 (2l+1)} \left( \frac{Z}{a_1} \right)^2$$

$$\overline{\left( \frac{1}{r^3} \right)} = \frac{Z^3}{a_1^3 n^3 l(l+\frac{1}{2})(l+1)}$$

经化简可得：

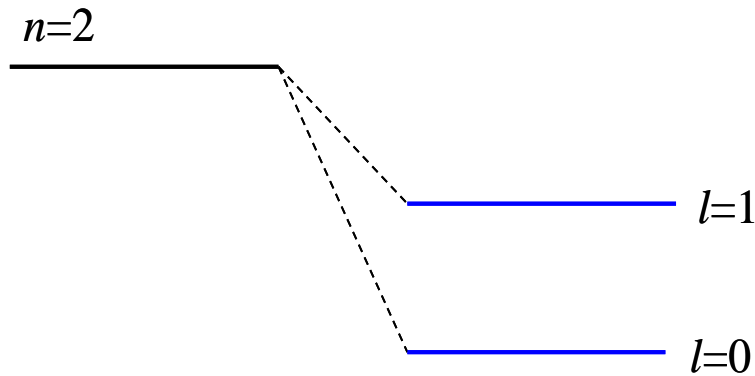
$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{me^4}{2\hbar^2 n^2}$$

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

\*

类氢离子vs碱金属

< 0



不考虑相对论  
质量效应修正

考虑相对论质  
量效应修正

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。

# 联合自旋-轨道耦合的修正

- 对于氢原子来说，由于相对论修正能量的大小与自旋-轨道耦合能级分裂( $l \neq 0$ )的大小在量级上接近，因此总的能量修正为：

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

$$\Delta E_n = -\frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} E_n \cdot \left( \frac{3}{4} - \frac{n}{j + \frac{1}{2}} \right) \quad l \neq 0$$



# 相对论势能修正项 $\Delta E_V$ （达尔文项）

对  $l = 0$  的波函数，它在  $r=0$  处不为零。而恰恰是在  $r=0$  附近  $V(r) \ll m_e c^2$  的条件不再满足，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。

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

代入  $ns$  电子在  $r=0$  处波函数：

$$\left\{ \begin{array}{ll} \Delta E_V = -\frac{a^2 Z^2}{n} E_n & (l = 0) \\ \Delta E_V = 0 & (l \neq 0) \end{array} \right.$$

由狄拉克方程可以得到

$\Delta E_V$  与  $n, l$  有关！

$$\left( -i\hbar c \boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + m_e c^2 \alpha_0 \right) \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r})$$

# $l=0$ 相对论修正

---

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

相对论动能修正

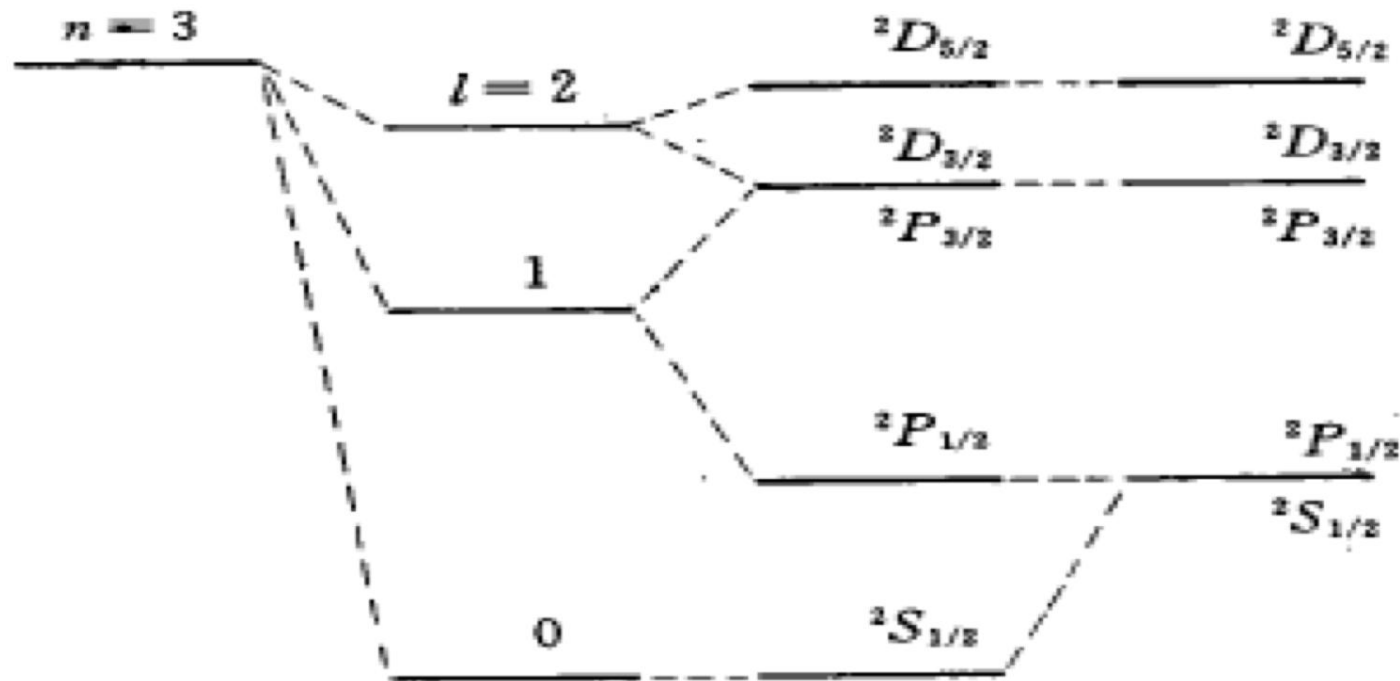
$$\Delta E_V = -\frac{a^2 Z^2}{n} E_n \quad (l=0)$$

相对论动能修正

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

氢原子 $l=0$ 时的  $j=1/2$

# 能级精细结构修正项



$$E_n + \Delta E'_n + \Delta E_{l,s} + \Delta E_V$$

相对论动能修正

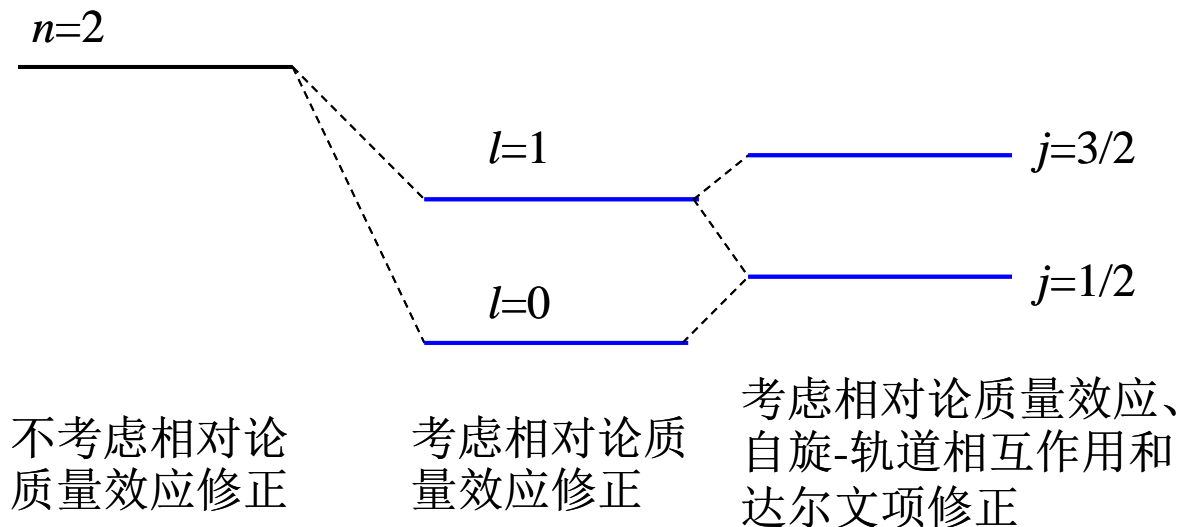
L-S耦合修正

相对论势能修正

# 氢原子能级的精细结构

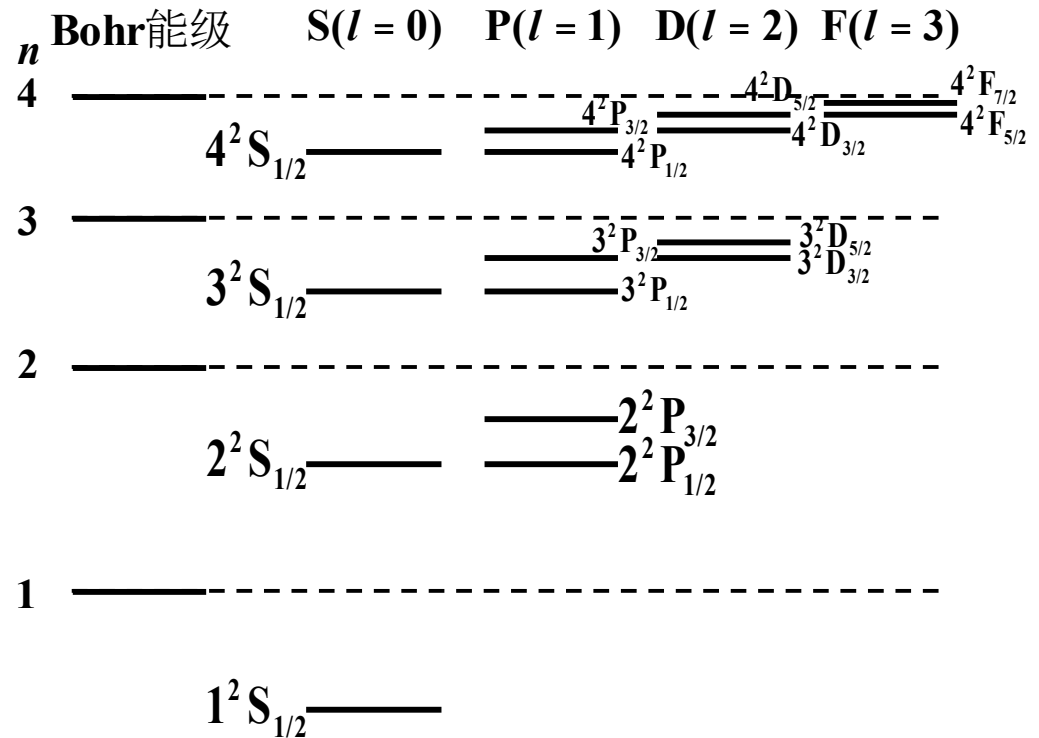
$$E_{nj} = E_n - \frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} E_n \cdot \left( \frac{3}{4} - \frac{n}{j + \frac{1}{2}} \right)$$

虽然修正项分别都与  $l$  有关，但总的修正  $\Delta E_{nj}$  仅与  $n, j$  有关，与  $l$  无关；氢原子能级的精细结构对  $l$  部分简并。



# 氢原子能级的精细结构

氢原子的能级图如右。  
注意：能级有简并情况  
 $2^2S_{1/2}$ 与 $2^2P_{1/2}$ 能量相同；  
 $3^2P_{3/2}$ 、 $3^2D_{3/2}$ 能量相同；  
 $4^2D_{5/2}$ 、 $4^2F_{5/2}$ 能量相同。



$$E = -\frac{hcR}{n^2} - \frac{hcR\alpha^2}{n^4} \left( \frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4} \right), j = l \pm \frac{1}{2}$$

# 氢原子光谱的精细结构

根据宇称守恒及总角动量守恒，给出单电子原子能级之间的跃迁应满足选择定则：

**电偶极跃迁：**

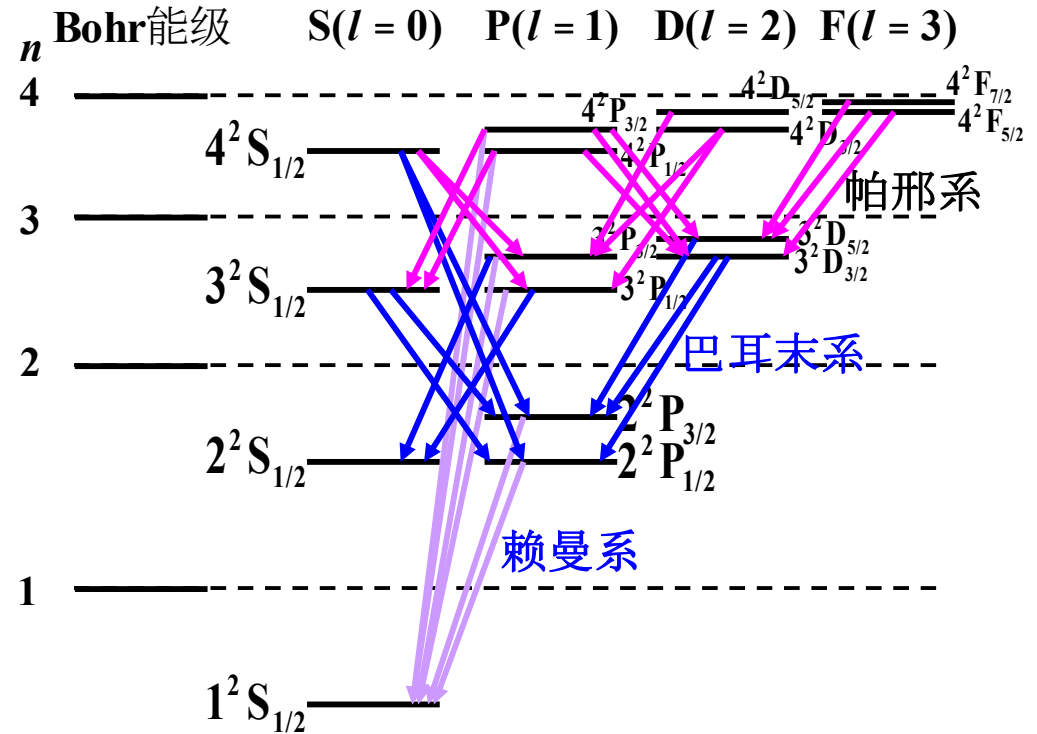
$$\Delta m = 0, \pm 1$$

$$\Delta l = \pm 1$$

**角动量守恒：**

$$\Delta j = 0, \pm 1$$

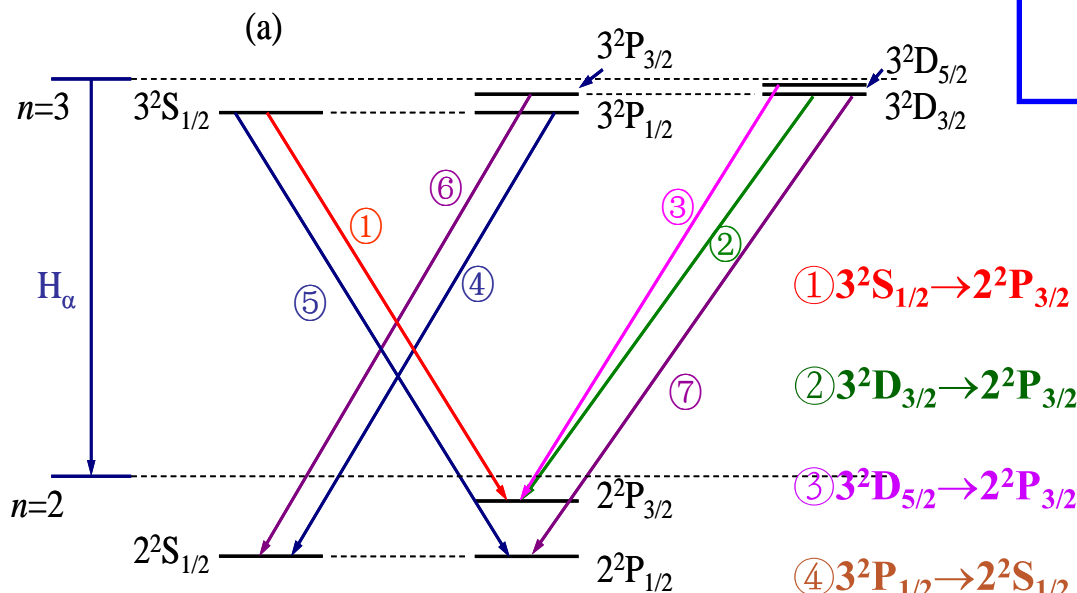
( $0 \rightarrow 0$  除外)



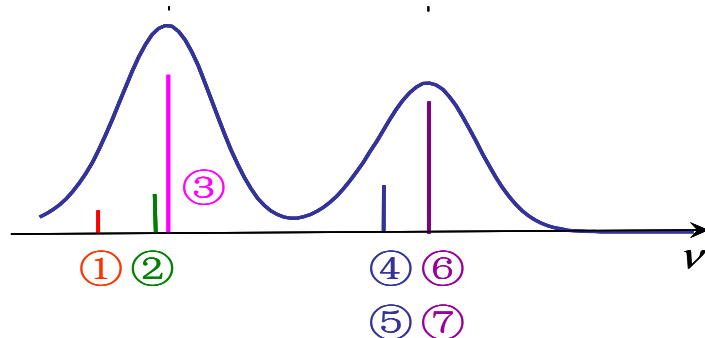
各线系对应的能级跃迁情况

# 氢原子精细结构的解释

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



谱线相对强度分布



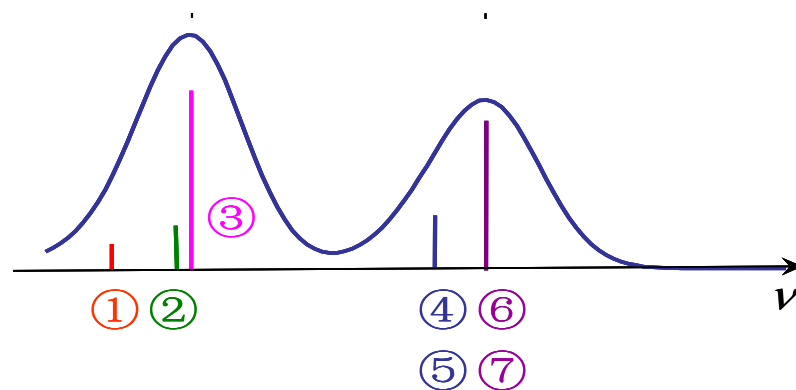
巴耳末系第一条谱线（ $3 \rightarrow 2$ ）的可能跃迁共有7种。但由于能级简并，形成的谱线只有5条。#4和#5的跃迁波数相同；#6与#7两跃迁的波数相同。

分辨率较低的光谱仪观测到的是双线结构。

# 氢原子光谱精细结构的观察

对于氢原子光谱巴耳末系谱线第一条的精细结构作了许多的实验观察，并进行了测量。

最早，迈克尔逊和莫雷利用干涉仪测出了该谱线的双线结构如图(由于分辨率较低)。后来，许多科学家进行了这方面的实验测量。

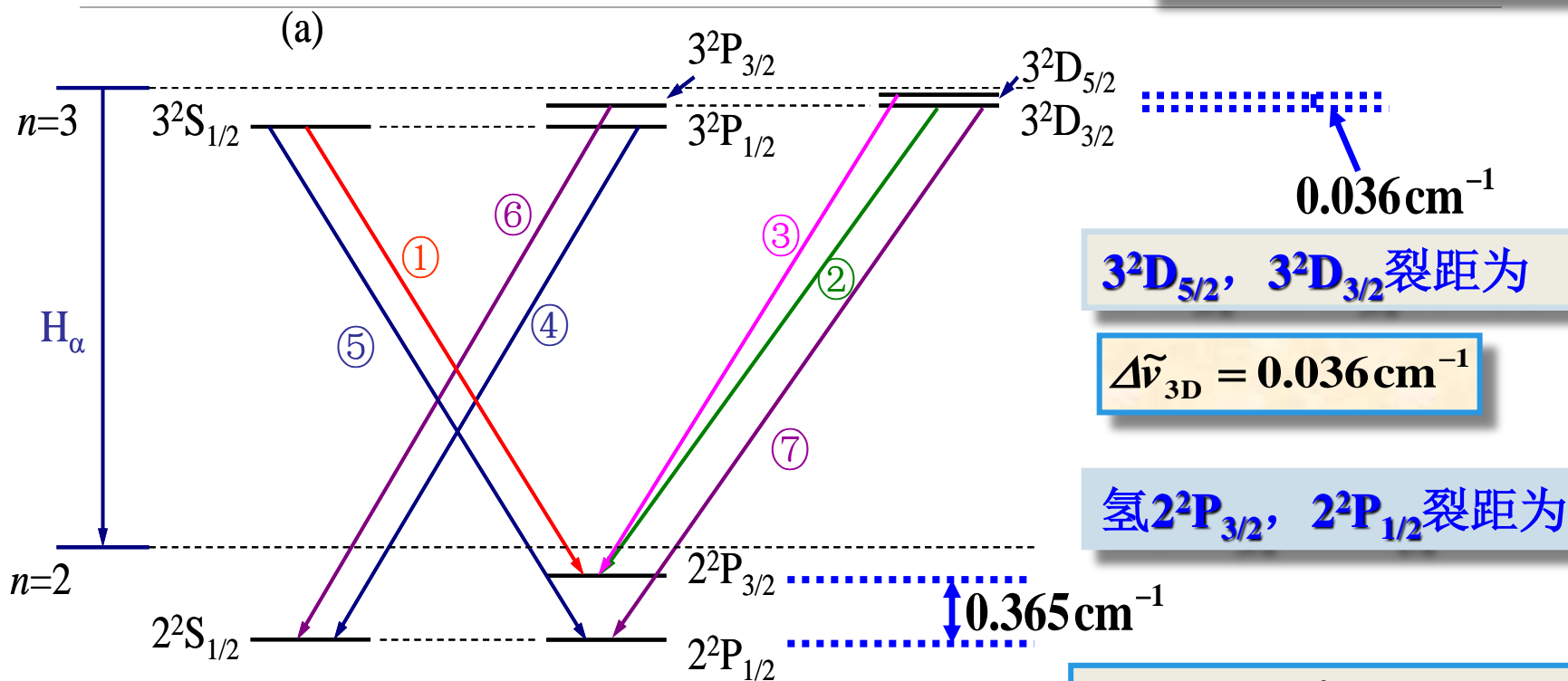


测出双线的间隔为 $0.318\text{cm}^{-1}$ 。



# 精细结构光谱的计算

$$\Delta T_{nl} = \frac{R\alpha^2}{n^3 l(l+1)}$$



$3^2D_{5/2}$ ,  $3^2D_{3/2}$  裂距为

$$\Delta \tilde{\nu}_{3D} = 0.036 \text{ cm}^{-1}$$

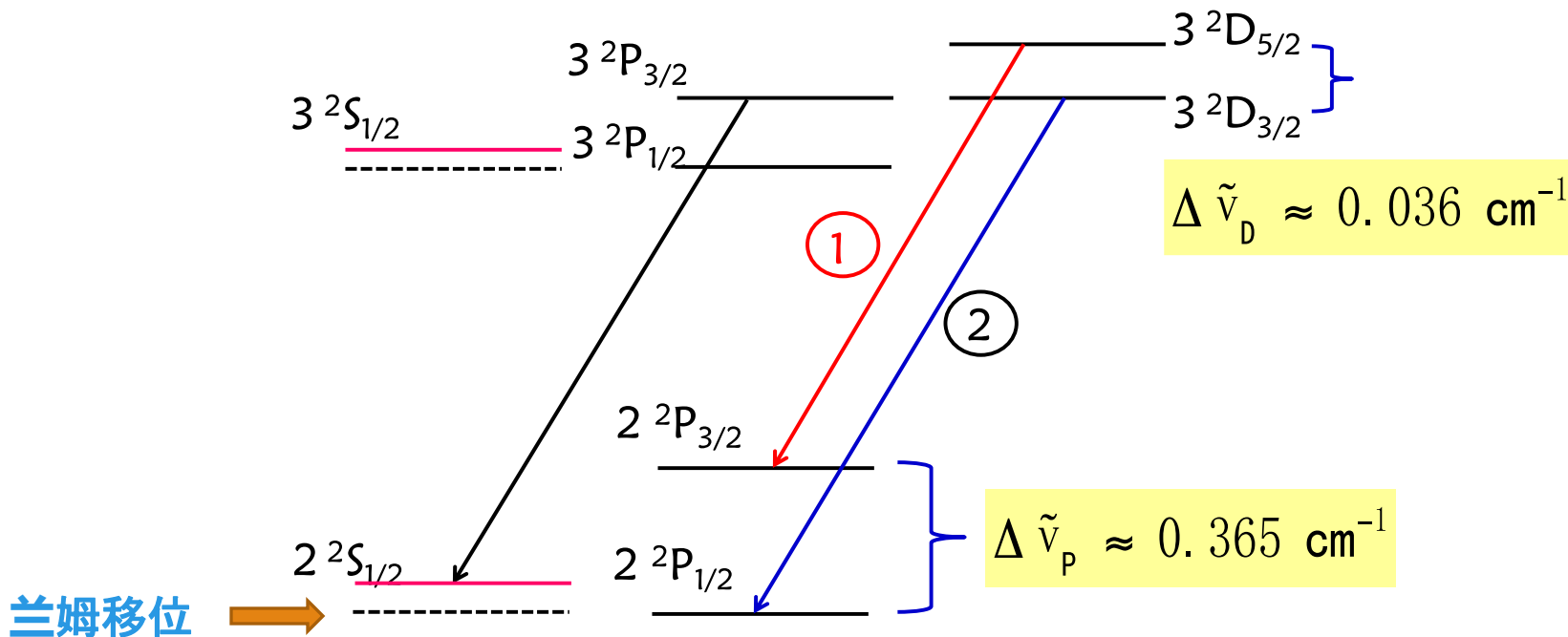
氢  $2^2P_{3/2}$ ,  $2^2P_{1/2}$  裂距为

$$\Delta \tilde{\nu}_{2P} = \frac{R\alpha^2}{2^3 \times 1 \times 2} = 0.365 \text{ cm}^{-1}$$

#3和#7两条线的间隔，狄拉克方程预言理论值为  $0.365 - 0.036 \text{ cm}^{-1} = 0.329 \text{ cm}^{-1}$ 。比实验测量值  $0.318 \text{ cm}^{-1}$  高约  $0.011 \text{ cm}^{-1}$ 。

# 精细结构光谱的解释

帕斯特耐克指出，如果 $2^2S_{1/2}$ 比 $2^2P_{1/2}$ 高出 $0.03\text{cm}^{-1}$ ，就可以解释这一差别。



# 兰姆移位

兰姆 (W. E. Lamb) 和雷瑟福 (R. C. Retherford) 于1947年测量了氢原子 $n=2$ 能级的精细结构。

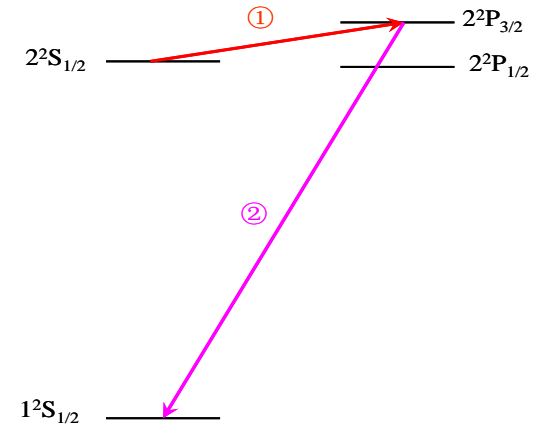
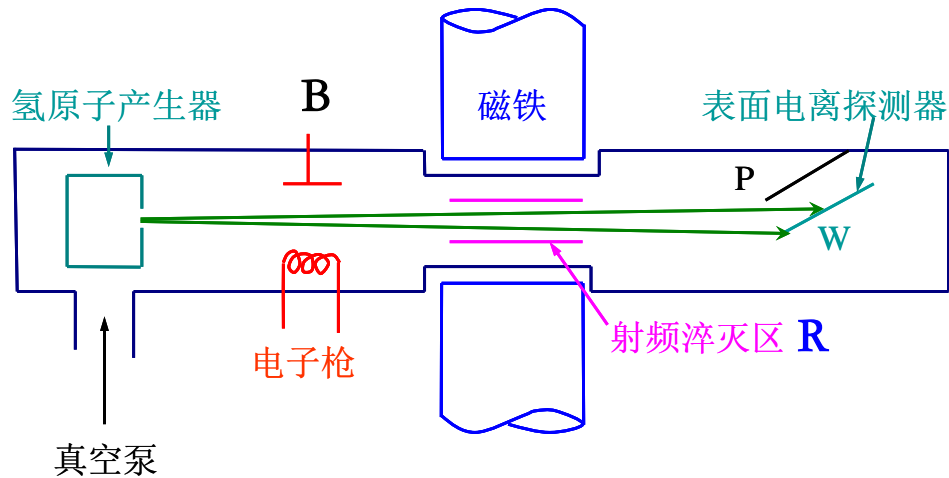


他们的实验分辨率非常高，确凿无疑地表明H原子的 $2^2S_{1/2}$ 和 $2^2P_{1/2}$ 能级并不简并，而是前者比后者高了约 $0.033\text{cm}^{-1}$ 。 $2^2S_{1/2}$ 能级的这一移动被称为兰姆移位。

兰姆 (W. E. Lamb, 1913-2008) • 1955年诺贝尔奖

- 狄拉克的相对论量子力学理论无法解释这一现象!
- 促进了量子电动力学(Quantum Electrodynamics, QED)的发展!

# 兰姆移位实验装置



如图，氢气输入2500K的炉子F被分解成原子输出，在B处受到电子撞击，**氢原子被激发**，最后撞在钨板W上。控制B处的电场，使得发出的电子能量，只能使氢原子被激发到  $n=2$  态 ( $2^2S_{1/2}$ 、 $2^2P_{1/2}$ 、 $2^2P_{3/2}$ )。当它们继续前进时， $2P$ 态原子很快自发跃迁到基态，而 **$2^2S_{1/2}$ 态原子却不能跃迁到基态  $1^2S_{1/2}$  (选择定则不允许)**，所以， $2^2S_{1/2}$ 是一个亚稳态。很快，只剩下基态和亚稳态 $2^2S_{1/2}$ 的氢原子撞击钨板W，亚稳态原子把激发能量传给了钨的电子，电子逸出而到达阳极P，通过放大器可测量PW间电流强度。而基态原子不能给出电流。因此PW电流强度反映了亚稳态氢原子的数目。

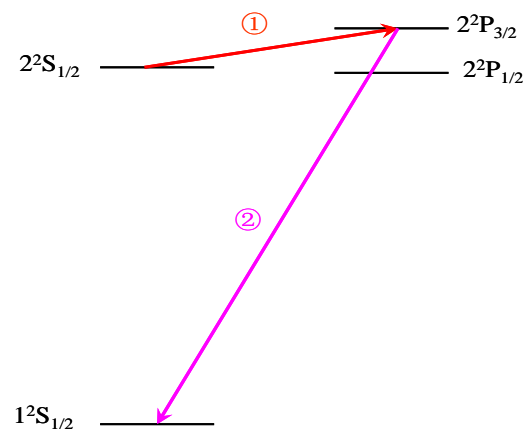
# 兰姆移位实验：实验过程

实验时，当射频区R发出的电磁波频率正好将氢原子从2S态跃迁到2P态时，到达钨板W而仍处于亚稳态的原子数就要减少，PW间电流要降低。

电磁波频率 $h\nu$ 等于 $2^2P_{3/2}$ 和 $2^2S_{1/2}$ 的能量差

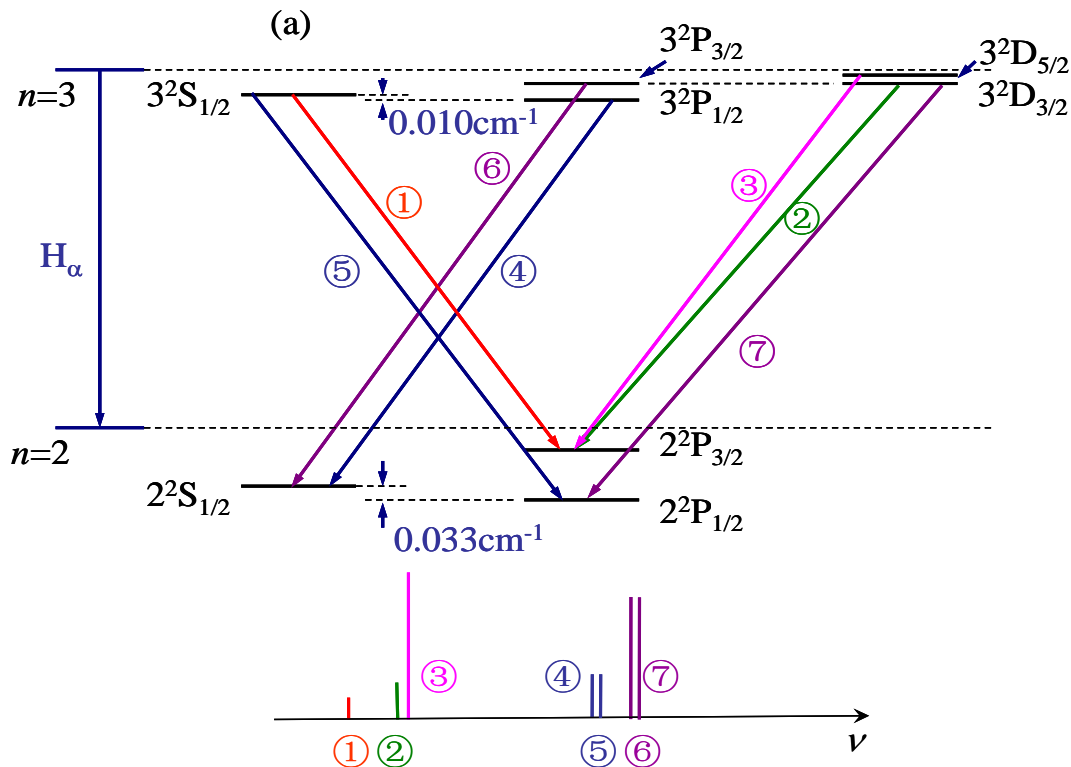
$2^2P_{3/2}$ 和 $2^2P_{1/2}$ 的间隔是 $0.365\text{cm}^{-1}$ ，如果 $2^2S_{1/2}$ 和 $2^2P_{1/2}$ 重合，要激发氢原子从 $2^2S_{1/2}$ 跃迁到 $2^2P_{3/2}$ ，就需要吸收波数为 $0.365\text{cm}^{-1}$ 的电磁辐射（对应频率为 $10950\text{MHz}$ ）。

兰姆(Lamb)和他的学生雷瑟福(Retherford)实验发现，发生吸收跃迁的频率不是 $10950\text{MHz}$ ，而是低了 $1000\text{MHz}$ 。说明 $2^2S_{1/2}$ 在 $2^2P_{1/2}$ 之上，且高约 $1000\text{MHz}$ ，即 $0.033\text{cm}^{-1}$ 。这种 $2^2S_{1/2}$ 较原理论位置升高的现象，称为兰姆移位。



兰姆实验涉及的跃迁过程

# 计入兰姆移位后的能级图及跃迁（氢）



$$\textcircled{1} 3^2S_{1/2} \rightarrow 2^2P_{3/2}$$

$$\textcircled{2} 3^2D_{3/2} \rightarrow 2^2P_{3/2}$$

$$\textcircled{3} 3^2D_{5/2} \rightarrow 2^2P_{3/2}$$

$$\textcircled{4} 3^2P_{1/2} \rightarrow 2^2S_{1/2}$$

$$\textcircled{5} 3^2S_{1/2} \rightarrow 2^2P_{1/2}$$

$$\textcircled{6} 3^2P_{3/2} \rightarrow 2^2S_{1/2}$$

$$\textcircled{7} 3^2D_{3/2} \rightarrow 2^2P_{1/2}$$

与Dirac理论有微小差异

- 需要考虑电子与量子化的电磁场相互作用
- $\Rightarrow$  发展量子电动力学

# 兰姆移位实验结果的分析与说明

现在，可以确定 $2^2S_{1/2}$ 在 $2^2P_{1/2}$ 之上。这会引出一个问题：为什么 $2^2S_{1/2}$ 不自发跃迁到 $2^2P_{1/2}$ 而仍有亚稳态的性质。

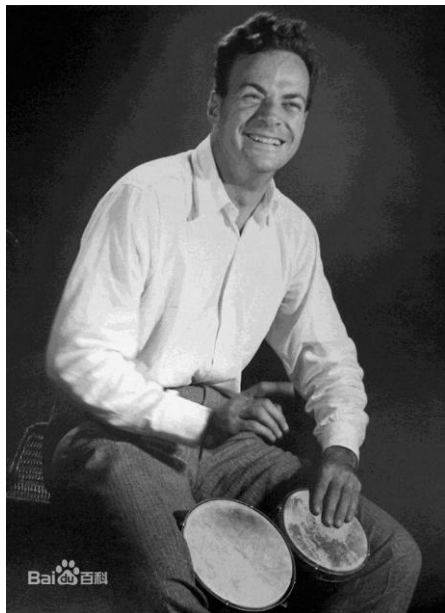
这是因为自发跃迁的几率与所发辐射频率的立方成正比，而这两个能级很接近，所发辐射的频率（1000MHz）很低（相对于光频区 $10^{14}\text{Hz}$ 来说），因而自发辐射几率极小。

理论上如何解释兰姆移位呢？这是因为，前面的理论中只考虑了电子受原子核的静电场的作用，而实际上，通过量子电动力学（QED）的研究发现，作用在电子上的还有辐射场的力，即电子和它自己发出的辐射（光子）之间也存在着相互作用。另外，原子核对电子还有真空极化作用。

这些，都影响电子的能量，而S态影响最大，所以能级显出微小的移动。兰姆移位实际上是对量子电动力学的有力验证。



# 量子电动力学： 1965年诺贝尔奖



费曼(Feynman,  
1918—1988, 美国)



朝永振一郎(Sinitiro  
Tomonaga, 1906—  
1979, 日本)



施温格(Schwinger,  
1918—1994, 美国)

**“他们在量子电动力学方面的基础性工作，这些工作对粒子物理学产生深远影响”。而电子反常磁矩的精细测量和兰姆移位的精细测量是这一理论的基础。**



# 作业

1. 分析电子自旋可否看作为旋转着的牛顿球？  
提示：球的半径假设等于经典电子半径（见杨福家《原子物理学》第一章第五节）。若电子具有 $\hbar/2$ 量级的自旋角动量，比较牛顿球的周缘速率与光速大小。
2. 一束H原子以 $2 \times 10^5$  m/s的速度射入梯度为200 T/m,的磁场并分裂为两束，试求运动20cm后两束的裂距。
3. 由于自旋轨道耦合效应，氢原子的 $^2P_{3/2}$ 和 $^2P_{1/2}$ 的能级差为 $4.5 \times 10^{-5}$  eV.
  - 1) 求莱曼系最小频率的两条精细结构谱线的频率差和波长差；
  - 2) 氢原子处于 $n=2$ ,  $l=1$ 的状态时，电子感受到的磁场多大？
4. 在射电天文学中用波长21cm的这条谱线来描绘银河系的形状，这条谱线是当银河系中H原子的电子从自旋与该原子中质子自旋平行变为反平行时发出的。问这些电子受到多大的磁场作用？
5. 相应于 $J=1 \rightarrow J=0$ 跃迁的一条特定光谱线，在0.1T的磁场中分裂为三条，裂距为0.00016nm，无磁场时该谱线的波长为184.9nm.
  - 1) 研究朗德因子，给出 $J=1$ 态的总自旋；
  - 2) 激发态磁距是多少？
6. 杨福家《原子物理学》4-2题
7. 杨福家《原子物理学》4-14题