3.4 电子的自旋和原子总磁矩

Stern-Gerlach实验发现

Ag原子经过不均匀磁场后偶数分裂

偶数分裂 ➡ 角动量为半整数 $2l+1$

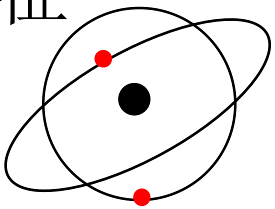
一、电子自旋

Uhlenbeck & Goudsmit（荷兰，1925）提出假设，

电子应该还有除了轨道运动之外的其它运动特征

- 尝试引入另外一种**角动量**描述这种运动特征

——电子自旋角动量



球对称库仑势场中电子的轨道运动

- 电子自旋假设：**电子具有固有的自旋角动量**

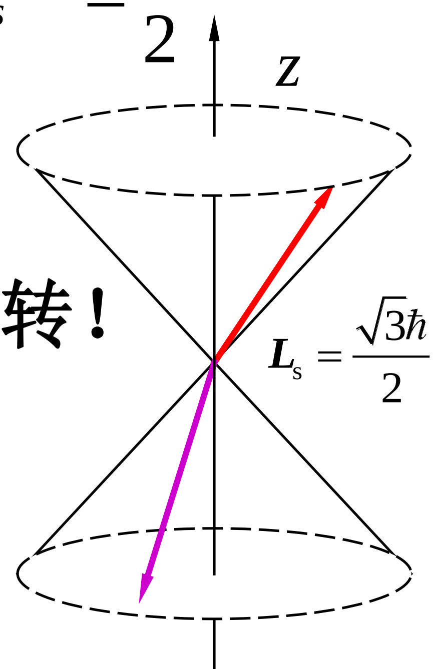
1. 自旋角动量

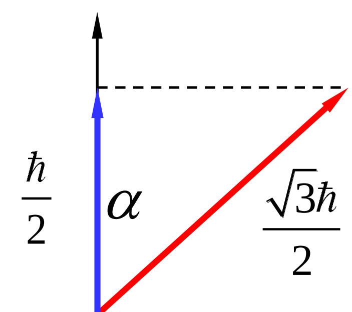
$$\left|\vec{L}_s\right| = \left|\vec{S}\right| = \sqrt{s(s+1)}\hbar = (\sqrt{3}/2)\hbar \qquad s = 1/2$$

2. 自旋角动量的Z分量

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

$$L_{s,z} = S_z = \pm\frac{1}{2}\hbar = m_s\hbar$$





$$\alpha = \cos^{-1}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right) = 54.7^\circ$$

电子自旋是电子的一个内禀自由度，并非电子旋转！

若视为电子旋转，其自旋角动量为 $1/2\hbar$，对应的线速度约为137c.

二、电子自旋对应的磁矩——自旋磁矩

类比轨道磁矩

自旋磁矩 $\vec{\mu}_s = -\dfrac{\mu_B}{\hbar}\vec{S}$ $\qquad \mu_B = \dfrac{e\hbar}{2m_e}$

$$\mu_s = -\sqrt{s(s+1)}\mu_B = -\frac{\sqrt{3}}{2}\mu_B$$

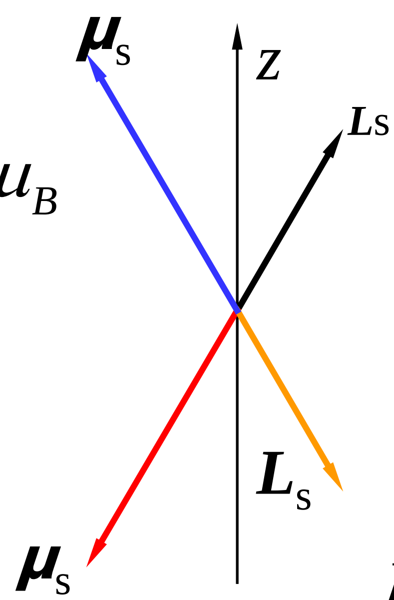
自旋磁矩Z分量 $\mu_{s,z} = -m_s\mu_B = \mp\dfrac{1}{2}\mu_B$

与磁场中光谱线的分裂不符！

若假定

$$\begin{cases} \mu_s = -2\sqrt{s(s+1)}\mu_B = -\sqrt{3}\mu_B \\ \mu_{s,z} = -2m_s\mu_B = \mp\mu_B \end{cases}$$

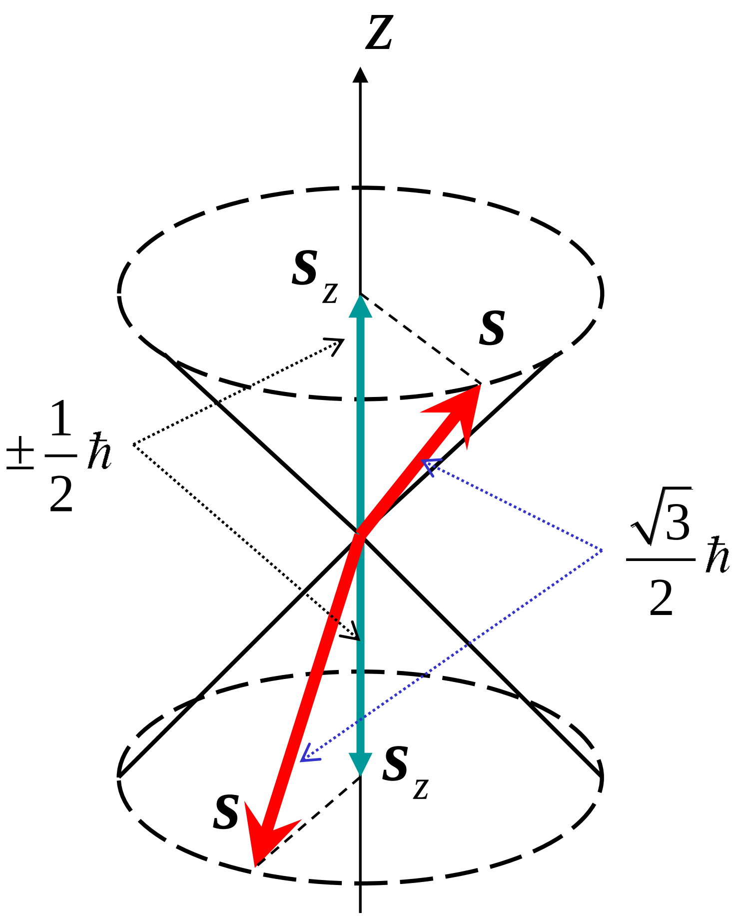
修正后与实验相符！



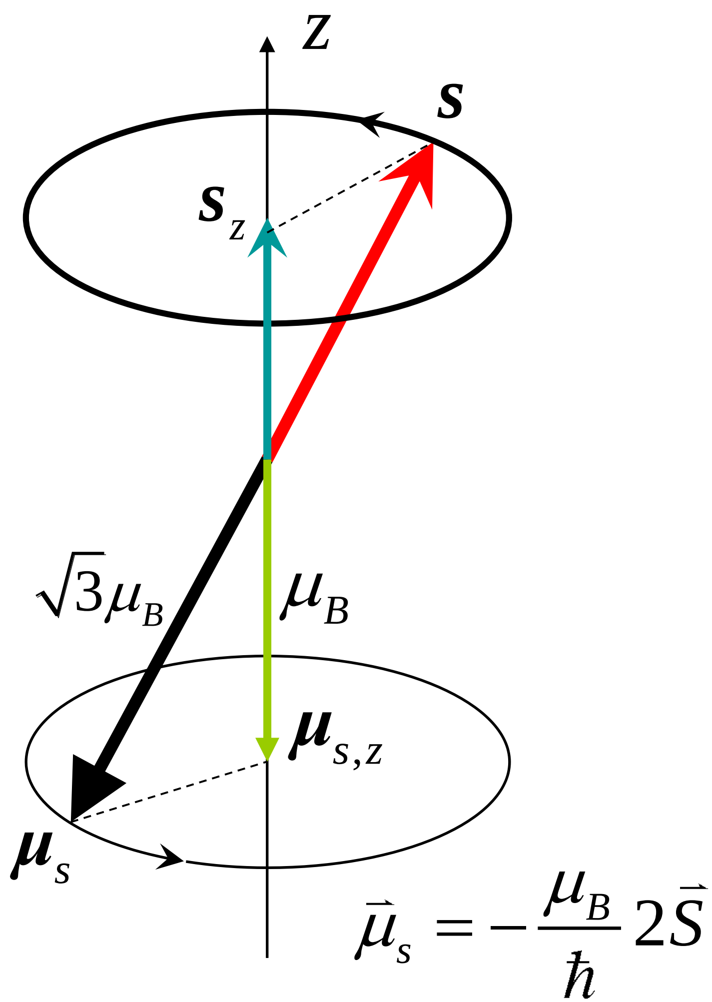
$$\left|\vec{L}_s\right| = \sqrt{s(s+1)}\hbar$$

$$\mu_s = -2\sqrt{s(s+1)}\mu_B$$

$$\vec{\mu}_s = -\frac{\mu_B}{\hbar}2\vec{S}$$



电子的自旋角动量及其分量



电子的自旋角动量与磁矩

为统一表示磁矩与角动量以及它在z方向的投影的关系，定义朗德g因子：

$$\begin{cases} \mu_j = -\sqrt{j(j+1)}\, g_j \mu_B \\ \mu_{j,z} = -m_j g_j \mu_B \end{cases}$$

$j \to l$时，$g_l = 1$ 轨道磁矩

$j \to s$时，$g_s = 2$ 自旋磁矩

$$m_j = j, j-1, j-2, \ldots, -j+1, -j$$

$$\vec{\mu}_j = -\frac{\mu_B}{\hbar} g_j \vec{J} \qquad \mu_{j_z} = -\frac{\mu_B}{\hbar} g_j J_z$$

形式有何变化？

$$g = \frac{\text{测量到的}\mu_z(\text{以}\mu_B\text{为单位})}{\text{角动量在z方向的投影}(\text{以}\hbar\text{为单位})} = \frac{\mu_z / \mu_B}{J_z / \hbar}$$

反映了原子内在的物理本质!

三、原子的总磁矩

轨道角动量和轨道磁矩

$$\begin{cases} \left|\vec{L}\right| = \sqrt{l(l+1)}\hbar, L_z = m_l \hbar \\ \left|\vec{\mu}_l\right| = \sqrt{l(l+1)} g_l \mu_B \\ \left|\mu_{l,z}\right| = m_l g_l \mu_B \end{cases}$$

$$\vec{\mu}_l = -\frac{\mu_B}{\hbar} g_l \vec{L} \qquad g_l = 1$$

自旋角动量和自旋磁矩

$$\begin{cases} \left|\vec{S}\right| = \sqrt{s(s+1)}\hbar, S_z = m_s \hbar \\ \left|\vec{\mu}_s\right| = g_s \sqrt{s(s+1)} \mu_B \\ \left|\mu_{s,z}\right| = m_s g_s \mu_B \end{cases}$$

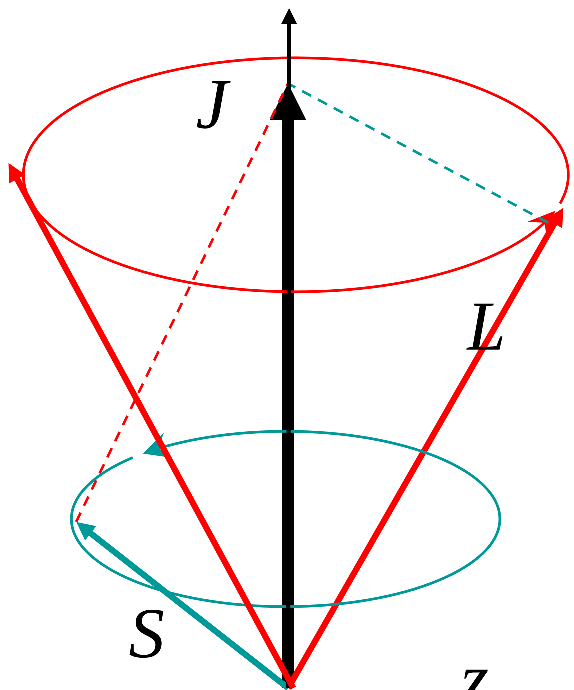
$$\vec{\mu}_s = -\frac{\mu_B}{\hbar} g_s \vec{S}$$

$$g_s = 2, s = 1/2$$

总角动量

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

总角动量是轨道角动量与自旋角动量的合成



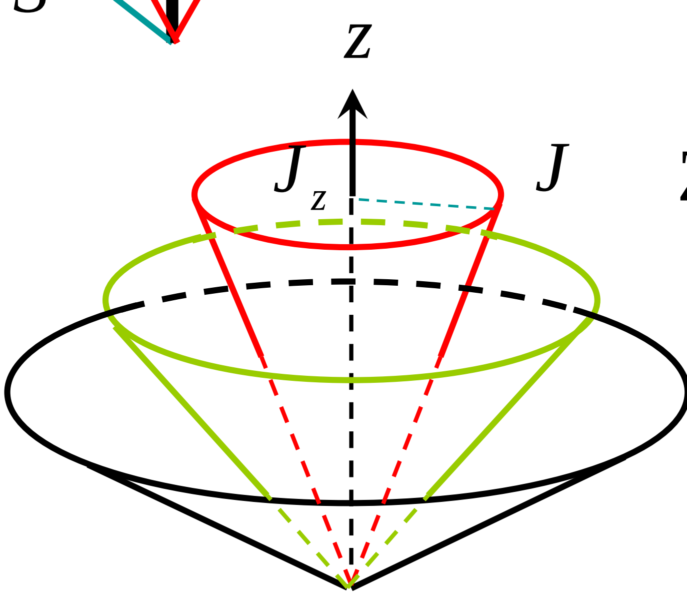
$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

$$\left|\vec{J}\right| = \sqrt{j(j+1)}\hbar$$

$$j = l+s, l+s-1, \cdots, |l-s|$$

单电子体系

$$j = l + \frac{1}{2}, \left| l - \frac{1}{2} \right|$$

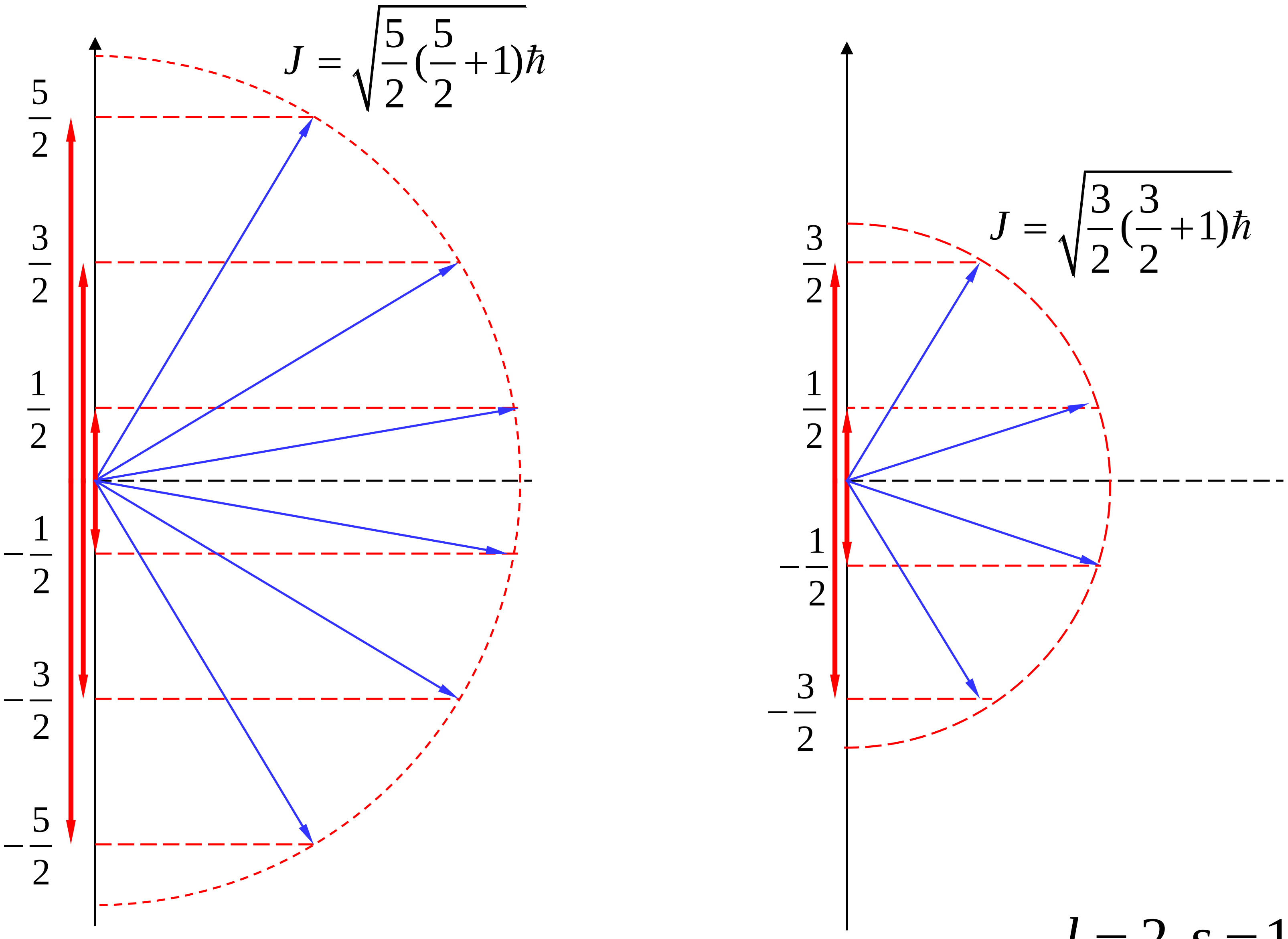


Z方向投影

$$J_z = m_j \hbar$$

$$m_j = j, j-1, j-2, \ldots, -j$$

$2j+1$个



$l=2, s=1/2$

总角动量的各种可能 （d电子）

$j=5/2,\ 3/2$

总磁矩 $\vec{\mu} = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s$

$$= -\frac{\mu_B}{\hbar} g_l \vec{L} - \frac{\mu_B}{\hbar} g_s \vec{S}$$

$$= -\frac{\mu_B}{\hbar}(g_l \vec{L} + g_s \vec{S}) \neq -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{J}$$

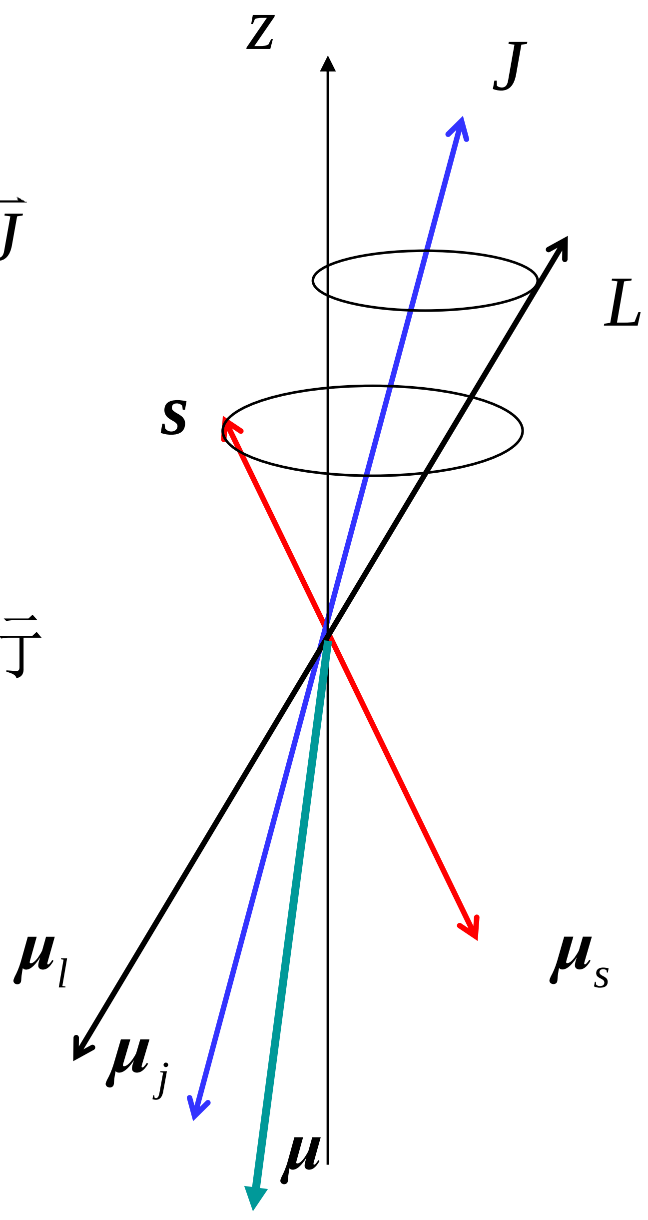
$\vec{\mu}$和$\vec{J}$不共线！

$\vec{S}$和$\vec{L}$绕$\vec{J}$进动，$\vec{\mu}$绕$\vec{J}$进动。

原子中总磁矩的有效部分是平行于J的分量 $\vec{\mu}_j$

$\vec{\mu}_j$ 有效磁矩，代替总磁矩

$$\vec{\mu}_j = (\vec{\mu} \bullet \frac{\vec{J}}{|\vec{J}|}) \frac{\vec{J}}{|\vec{J}|} = (\vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s) \bullet \frac{\vec{J}}{|\vec{J}|^2} \vec{J}$$



$$\vec{\mu}_j = (\vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s)\bullet\frac{\vec{J}}{\left|\vec{J}\right|^2}\vec{J}$$

$$= -\frac{\mu_B}{\hbar}(g_l\vec{L}\bullet\vec{J} + g_s\vec{S}\bullet\vec{J})\frac{\vec{J}}{\left|\vec{J}\right|^2}$$

$$\vec{\mu}_l = -\frac{\mu_B}{\hbar}g_l\vec{L}$$

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

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

$$\vec{S}\bullet\vec{S} = (\vec{J} - \vec{L})\bullet(\vec{J} - \vec{L})$$

$$\Downarrow$$

$$S^2 = J^2 + L^2 - 2\vec{L}\bullet\vec{J}$$

$$\vec{L}\bullet\vec{J} = \frac{1}{2}(J^2 + L^2 - S^2)$$

$$\vec{L}\bullet\vec{L} = (\vec{J} - \vec{S})\bullet(\vec{J} - \vec{S})$$

$$\Downarrow$$

$$L^2 = J^2 + S^2 - 2\vec{S}\bullet\vec{J}$$

$$\vec{S}\bullet\vec{J} = \frac{1}{2}(J^2 + S^2 - L^2)$$

$$\vec{\mu}_j = -\frac{\mu_B}{\hbar}\left(g_l\frac{J^2 + L^2 - S^2}{2J^2} + g_s\frac{J^2 + S^2 - L^2}{2J^2}\right)\vec{J}$$

$$\vec{\mu}_j = -\frac{\mu_B}{\hbar}\left(g_l \frac{J^2 + L^2 - S^2}{2J^2} + g_s \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2J^2}\right)\vec{J}$$

$$\begin{cases} \vec{\mu}_j = -\dfrac{\mu_B}{\hbar} g_j \vec{J} \\ \mu_{j,z} = -m_j g_j \mu_B \end{cases} \qquad m_j = j, j-1, j-2, \ldots, -j+1, -j$$

单电子原子的朗德g因子为

$$g_j = g_l \frac{J^2 + L^2 - S^2}{2J^2} + g_s \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2J^2}$$

其中 $J^2 = j(j+1)\hbar^2, L^2 = l(l+1)\hbar^2, S^2 = s(s+1)\hbar^2$

隐含的假定： 1. 单电子原子

2. 自旋s和轨道l耦合成j

（外界磁场较弱）

四、Stern-Gerlach实验的解释

1. 解释

Ag原子受力为磁场和总有效磁矩之间的作用

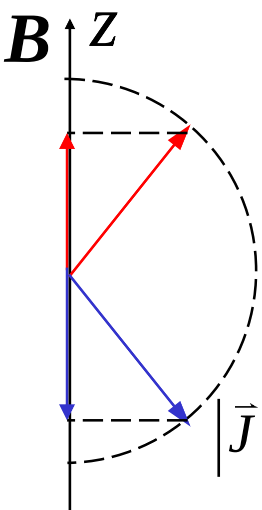
$$F_z = \mu_z \frac{dB}{dz} = -m_j g_j \mu_B \frac{dB}{dz}$$

$$j = l+s, l+s-1, l+s-2, \ldots, |l-s|$$

$$m_j = -j, -j+1, \cdots, j-1, j$$

对Ag或H， 基态，L=0，S=1/2，

$$j = \frac{1}{2}, m_j = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$ 即分裂为偶数条线！



$$\left|\vec{J}\right| = \sqrt{j(j+1)}\hbar$$

$$m_j = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$$

进入磁场的Ag原子受到力的作用

Ag原子受到向上或向下的作用力，分为两束

2. 意义

1）证实了原子轨道空间取向量子化

2）电子自旋的假设是正确的

3）对电子自旋磁矩的描述是正确的

4）L从0开始取值是正确的

五、原子态的符号表示

- 原子态：原子所处的状态，
- 不同的量子数，反映了不同的运动状态
- 一组量子数（n，l，s，j）：

$$^{2s+1}\mathrm{L}_j \quad 或 \quad n\,^{2s+1}\mathrm{L}_j \Longrightarrow 原子态$$

$$l=0,\quad 1,\quad 2,\quad 3,\quad 4,\quad 5,\quad 6\cdots$$

L= S， P， D， F， G， H， I,

单电子体系 1H， 3Li， 11Na, 29K

它们的基态原子态为 $^2S_{1/2}$

$2s+1$　　L　　J

单电子 $s=1/2$

$2s+1=2$

$l=0$

$j=1/2$

单电子体系的原子态和g因子

s电子 $\begin{cases} s=1/2 \\ l=0 \end{cases}$ $2s+1=2$ 自旋双重态

$l=0 \rightarrow S$

$$j=l+s, |l-s|=1/2$$

原子态 $^2S_{1/2}$

$$g_j = g_l \frac{J^2+L^2-S^2}{2J^2} + g_s \frac{J^2+S^2-L^2}{2J^2}$$

$$g_j = 2$$

小测试：写出p电子的原子态，计算其朗德g因子

$$g_j = g_l \frac{J^2 + L^2 - S^2}{2J^2} + g_s \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2J^2}$$

$$\begin{cases} s = 1/2 \\ l = 1 \end{cases}$$

$$2s + 1 = 2$$

$$l = 1 \rightarrow P$$

$$j = 3/2, 1/2$$

原子态 $\quad {}^2P_{3/2} \quad {}^2P_{1/2} \quad$ 或 $\quad {}^2P_{3/2,1/2}$

$$g_j = 4/3 \qquad g_j = 2/3$$

小测试：

一个d电子体系，写出原子态，及$L\bullet S$值。

$$\begin{cases} s=1/2 \\ l=2 \end{cases}$$

$$2s+1=2$$
$$l=2\rightarrow \mathrm{D}$$
$$j=3/2,5/2$$

原子态 $^{2}\mathrm{D}_{5/2}$ $^{2}\mathrm{D}_{3/2}$ 或 $^{2}\mathrm{D}_{3/2,5/2}$

$$L\bullet S=\frac{J^2-S^2-L^2}{2}=\frac{j(j+1)-s(s+1)-l(l+1)}{2}$$

$s=1/2, l=2, j=3/2$

$$L\bullet S=-3/2$$

$s=1/2, l=2, j=5/2$ $L\bullet S=1$

3.5 塞曼(Zeeman)效应（1896年）

一、选择定则

1. 四个量子数

完全地描述原子中电子的运动状态须用四个量子数

$$\begin{cases} n, l, m_l, m_s & \text{（直积表象）} \\ n, l, j, m_j & \text{（耦合表象）} \end{cases} \quad \text{任一组都可以}$$

描述电子的状态波函数为 $\psi_{nlm_lm_s}$

当原子中电子处于 $\psi_{nlm_lm_s}$时，其处于定态，

这时其几率分布不随时间变化！

2.选择定则

原子能级间的跃迁一般伴随着辐射的吸收和发射，这是原子体系和辐射场相互作用的结果。
严格的处理方法：把原子体系和辐射场都量子化
——量子电动力学

原子辐射跃迁时，量子数的变化 是有限制的，即跃迁须满足一定的选择定则。

电偶极跃迁：辐射场在原子中感生电偶极矩，感生电偶极矩和电磁场之间交换能量，形成电磁场能量的发射和吸收。

电偶极矩算符：$\hat{\vec{p}} = -e\hat{\vec{r}}$

状态i和j间发生量子跃迁的概率正比于 $\left|p_{ij}\right|^2$

电偶极跃迁矩阵元

$$p_{ij} = \int \psi_i^* \hat{\vec{p}} \psi_j d\tau$$

$$\psi_i = \Psi_{n l m_l}$$

$p_{ij} = 0$,跃迁不可能发生，跃迁禁戒

$p_{ij} \neq 0$，跃迁可以发生，跃迁选择定则

$$p_{ij} = \int \psi_i^* \hat{\vec{p}} \psi_j d\tau = \int \psi_i^* (-e\hat{\vec{r}}) \psi_j d\tau$$

$$= -e \int \Psi^*_{n'l'm_l'} \hat{\vec{r}} \Psi_{nlm_l} d\tau \neq 0$$

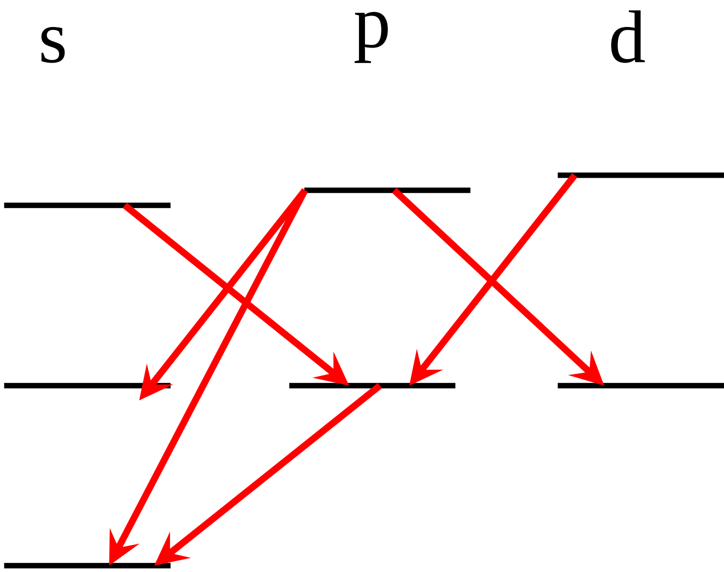
电偶极跃迁选择定则

$$\begin{cases} \Delta l = \pm 1 \\ \Delta m_l = 0, \pm 1 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \Delta l = \pm 1 \\ \Delta j = 0, \pm 1 \\ \Delta m_j = 0, \pm 1 \end{cases}$$

或$\Delta m = 0, \pm 1$

不考虑自旋　　考虑自旋



二、 Zeeman效应（光谱在弱磁场中分裂为多条）

正常Zeeman效应与反常Zeeman效应

- 1896年，Zeeman最初发现的现象是：光源放在磁场中，光谱线分裂为**几**条，而且是**等间隔**（波数差相等）的。
- 1897年，Preston发现了***不等间隔分裂***的光谱线分 裂。
- 将等间隔分裂的情况称为“**正常Zeeman效应**”；不等间隔分裂的情况称为“**反常Zeeman效应**”
- 正常效应是因为S=0，**单重态**，因而$g_1=g_2=1$，上下能级分裂的间隔相等
- 反常效应：**多重态**，$S\neq0$，$g_1\neq g_2$，上下能级分裂的**间隔不相等**。

正常Zeeman效应（总自旋S=0，单态，弱磁场）

$$U=-\vec{\mu}\bullet\vec{B}=-\mu_z B \quad =-(-mg\mu_B)B=mg\mu_B B \qquad \vec{B}=(0,0,B)$$

$$E_n'=E_n+U=E_n+mg\mu_B B$$ 磁场中能级的分裂 $\begin{cases} E_1\to E_1+U_1 \\ E_2\to E_2+U_2 \end{cases}$

改变两能级的跃迁

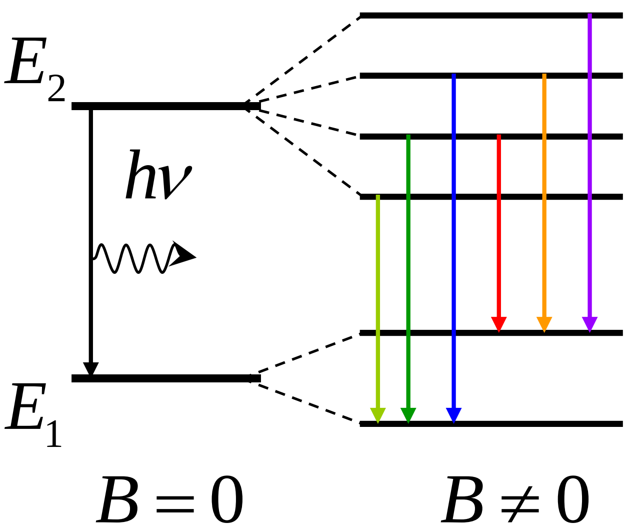
无磁场 $h\nu=E_2-E_1$

有外磁场 $h\nu'=E_2'-E_1'=(E_2+m_2g_2\mu_B B)-(E_1+m_1g_1\mu_B B)$

$$=(E_2-E_1)+(m_2g_2\mu_B B-m_1g_1\mu_B B)$$

$$=h\nu+(m_2g_2-m_1g_1)\mu_B B \qquad S=0,g_1=g_2=1$$

$$=h\nu+\Delta m\mu_B B$$

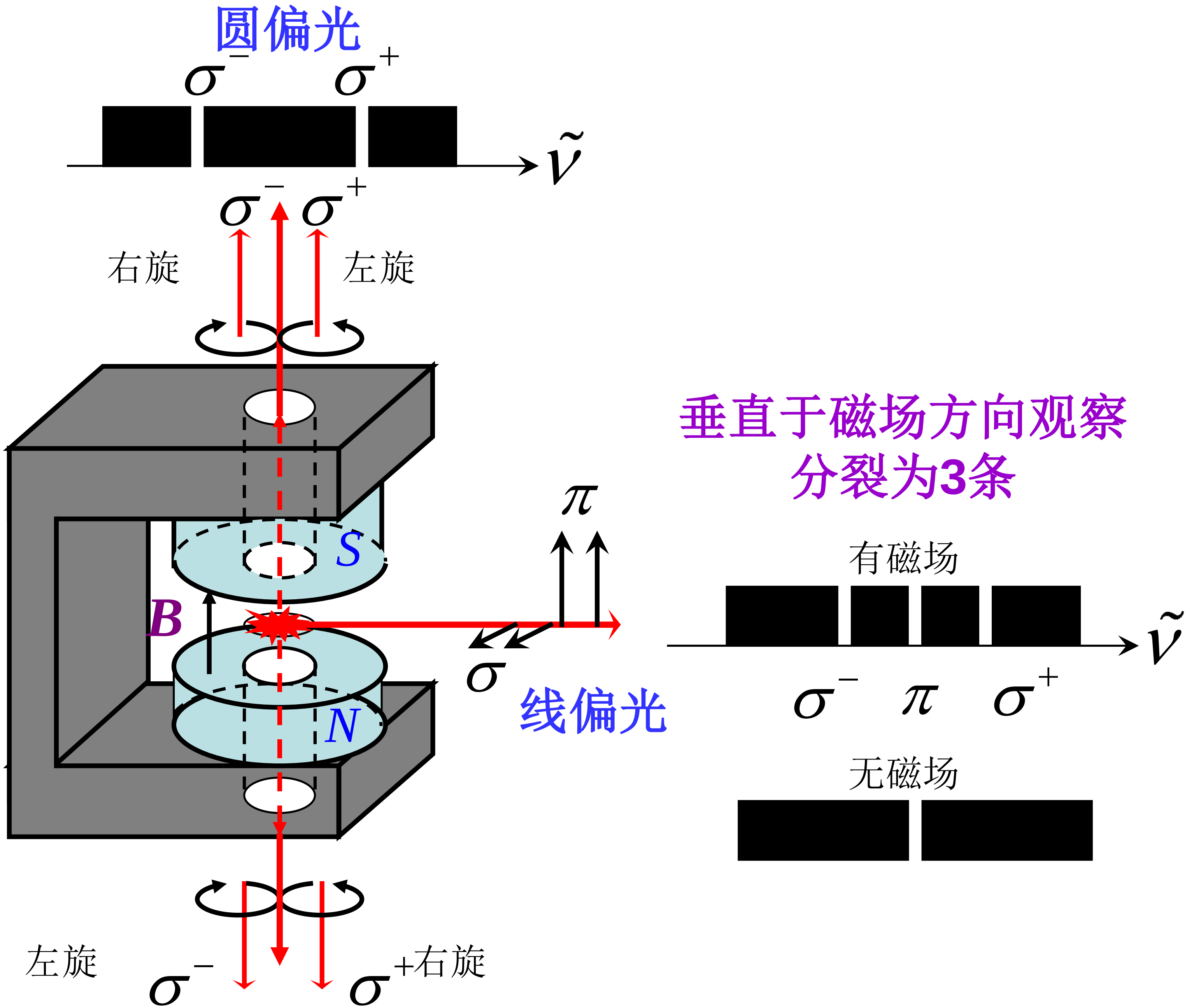


$\Delta m=0,\pm 1$

$$h\nu'=h\nu+\begin{matrix}\mu_B B\\ 0\\ -\mu_B B\end{matrix}$$

辐射或吸收谱线分裂

沿着磁场方向观察，分裂为2条，只有σ线，没有π线

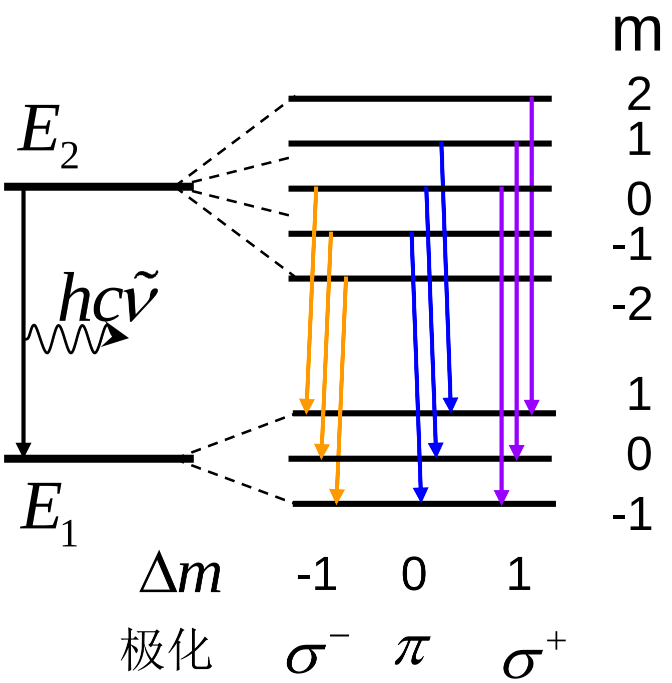


光谱线的偏振特性

例：讨论 ${}^1D_2 \to {}^1P_1$ 在磁场中的跃迁

$$ {}^1D_2 \begin{cases} s=0 \\ l=2 \\ j=2 \quad m=0,\pm1,\pm2 \end{cases} $$

$$ {}^1P_1 \begin{cases} s=0 \\ l=1 \\ j=1 \quad m=0,\pm1 \end{cases} $$



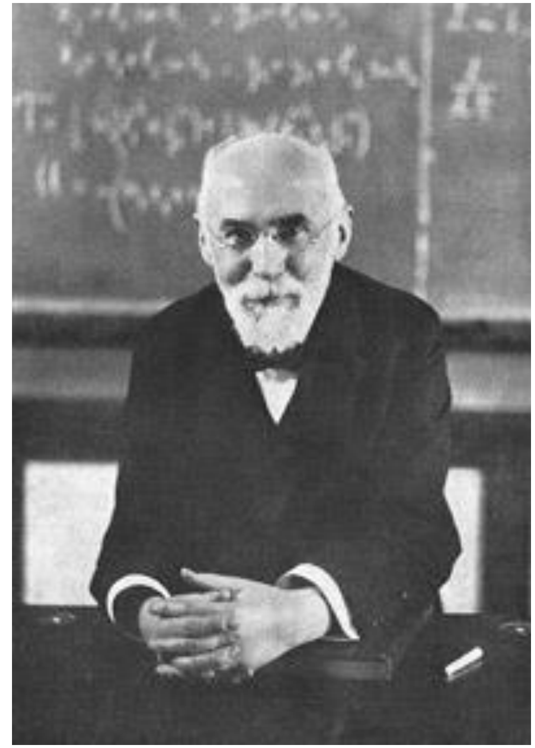
跃迁选择定则

$$ \nu = c/\lambda = c\tilde{\nu} $$

$$ h\nu' = h\nu_0 + \begin{pmatrix} \mu_B B \\ 0 \\ -\mu_B B \end{pmatrix} \qquad \Delta\nu = \nu' - \nu_0 = \begin{pmatrix} \mu_B B/h \\ 0 \\ -\mu_B B/h \end{pmatrix} \qquad \Delta\tilde{\nu} = \begin{pmatrix} \mu_B B/hc \\ 0 \\ -\mu_B B/hc \end{pmatrix} \qquad L = \frac{\mu_B B}{hc} $$

等间距！

Lorentz单位



彼得 塞曼 （1965~1943）
(Pieter Zeeman)
关于磁场对辐射现象影响的研究
(与安东 洛伦兹分享)

安东 洛伦兹 （1853~ 1928）
(Hendrik Antoon Lorentz)
关于磁场对辐射现象影响的研究
(与彼得 塞曼分享)

1902年Nobel Prize

3.6 氢原子光谱的精细结构

- 氢是最简单的原子，可以采用量子力学计算
- 每一个能级的能量由多种相互作用产生

一、库仑作用产生的能量

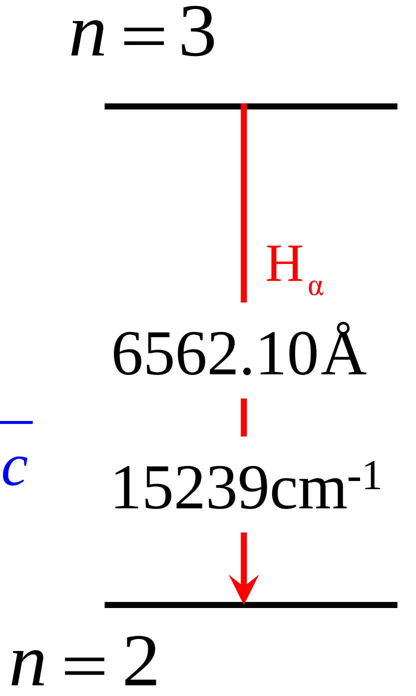
- Hamiltonian方程本征值，Bohr能级

Rydberg常数

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 h^2}\frac{Z^2}{n^2} = -\frac{RhcZ^2}{n^2} \qquad R = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 h^3 c}$$

精细结构常数

$$= -\frac{m_e c^2}{2}\frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \qquad \alpha = \frac{2\pi e^2}{4\pi\varepsilon_0 hc} \approx \frac{1}{137.036}$$



二、动能相对论效应产生的能量

- 相对论的基本关系

- **质能关系** $E_0 = m_0 c^2 \qquad E = mc^2$
- **能量动量关系** $E^2 = m_0^2 c^4 + p^2 c^2$
- **动能** $T = E - E_0 = \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2} - m_0 c^2$

$$= m_0 c^2 \left(\sqrt{1 + \frac{p^2 c^2}{m_0^2 c^4}} - 1\right) = m_0 c^2 \left(\sqrt{1 + \frac{p^2}{m_0^2 c^2}} - 1\right)$$

$$= \frac{1}{2}\frac{p^2}{m_0} - \frac{1}{8}\frac{p^4}{m_0^3 c^2} + \cdots \quad = T_0 - \frac{1}{8}\frac{p^4}{m_0^3 c^2} + \text{无限小项}$$

T_0：非相对论动能

仅考虑相对论效应，动能所导致的能级移动

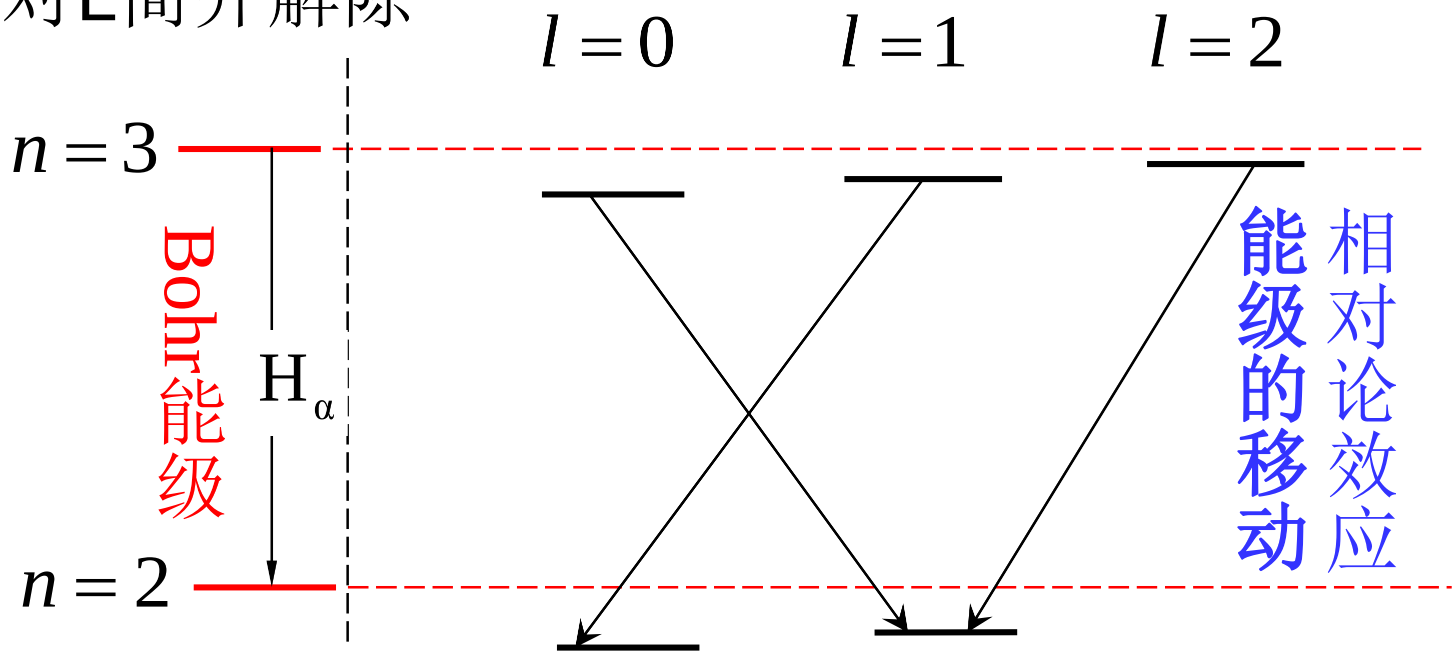
$$\alpha = \frac{2\pi e^2}{4\pi\varepsilon_0 hc}$$

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

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

$$\Delta E_\mathrm{T} / E_n \approx 5.3\times 10^{-5}$$ 微小修正

能级对L简并解除



三、 势能相对论效应产生的能量

$$\begin{cases} \Delta E_{\mathrm{V}} = -E_n \dfrac{\alpha^2 Z^2}{n} & l = 0 \\ \Delta E_{\mathrm{V}} = 0 & l \neq 0 \end{cases}$$

$$\Delta E_{\mathrm{V}} = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\hbar^2}{8m_0^2c^2} \bullet 4\left(\frac{Z}{a_0 n}\right)^3 = -E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n}$$

四、自旋—轨道相互作用产生的能量

$$\Delta E_{LS}=\left\langle \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{2m_0^2c^2}\frac{1}{r^3}\vec{s}\bullet\vec{l}\right\rangle$$

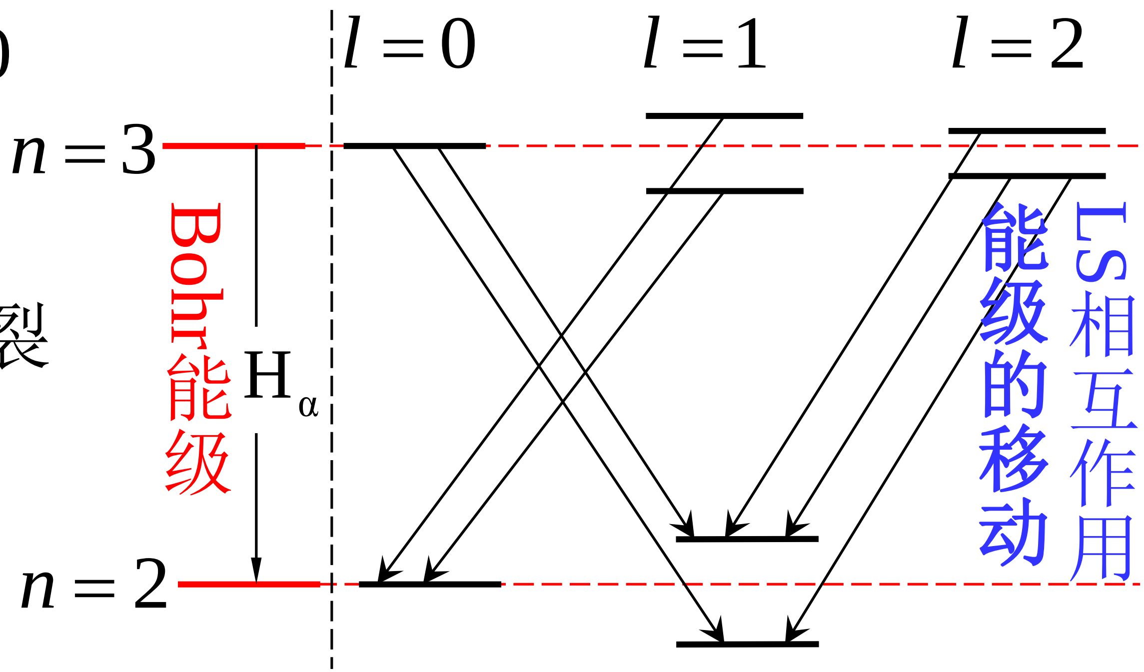
$$\vec{s}\bullet\vec{l}=\frac{j^2-l^2-s^2}{2}$$

$$<r^{-3}>=(\frac{Z}{a_0})^3\frac{1}{l(l+\frac{1}{2})(l+1)n^3}$$

$$\begin{cases}\Delta E_{LS}=-E_n\dfrac{\alpha^2Z^2}{n}\dfrac{j(j+1)-l(l+1)-s(s+1)}{2l(l+\frac{1}{2})(l+1)} & l\neq 0\\[2ex] \Delta E_{LS}=0 & l=0\end{cases}$$

$$l\neq 0\begin{cases}j=l+1/2\\ j=l-1/2\end{cases}$$

能级分裂



五、包含精细结构修正的氢原子能量公式

$l \neq 0$ $\qquad E_{\mathrm{V}} = 0$

$$E = E_n + \Delta E_{\mathrm{T}} + \Delta E_{\mathrm{LS}} \qquad \begin{cases} j = l + 1/2 \\ j = l - 1/2 \end{cases}$$

$l = 0$ $\qquad E_{\mathrm{LS}} = 0$

$$E = E_n + \Delta E_{\mathrm{T}} + \Delta E_{\mathrm{V}}$$

分别计算总能量

先计算 $l \neq 0$ 时的总能量

$$E = -\frac{Rhc}{n^2}Z^2 + \Delta E_T + \Delta E_{LS} = -\frac{Rhc}{n^2}Z^2 - \frac{Rhc\alpha^2 Z^4}{n^3}\left(\frac{1}{l+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right)$$

$$+\frac{Rhc\alpha^2 Z^4}{n^3 \ell(\ell+\frac{1}{2})(\ell+1)} \times \frac{j(j+1)-s(s+1)-\ell(\ell+1)}{2}$$

$$= -\frac{Rhc}{n^2}Z^2 - \frac{Rhc\alpha^2 Z^4}{n^3}\left[\frac{1}{\ell+\frac{1}{2}} - \frac{j(j+1)-s(s+1)-\ell(\ell+1)}{2\ell(\ell+\frac{1}{2})(\ell+1)} - \frac{3}{4n}\right]$$

而
$$\frac{1}{\ell+\frac{1}{2}}-\frac{j(j+1)-s(s+1)-\ell(\ell+1)}{2\ell(\ell+\frac{1}{2})(\ell+1)}$$

$$=\frac{3\ell(\ell+1)+\frac{3}{4}-j(j+1)}{2\ell(\ell+\frac{1}{2})(\ell+1)}=\frac{2\ell(\ell+\frac{1}{2})}{2\ell(\ell+\frac{1}{2})(\ell+1)}=\frac{1}{\ell+1}=\frac{1}{j+\frac{1}{2}}$$

（利用 $s=\frac{1}{2}$ ， 当 $j=\ell+\frac{1}{2}$ 时，$j(j+1)=\ell^2+2\ell+\frac{3}{4}$ ）

（取 $j=\ell-\frac{1}{2}$ 的情况，结果相同）

$$\therefore E=E_n+\Delta E_T+\Delta E_{LS}=-\frac{RhcZ^2}{n^2}-\frac{Rhc\alpha^2 Z^4}{n^3}\left(\frac{1}{j+\frac{1}{2}}-\frac{3}{4n}\right)$$

再看　$\ell=0$　的情况，此时

$$\Delta E_T=-\frac{Rhc\alpha^2Z^4}{n^3}\left(\frac{1}{l+\frac{1}{2}}-\frac{3}{4n}\right)$$

$$=-\frac{Rhc\alpha^2Z^4}{n^3}\left(2-\frac{3}{4n}\right)$$

$$\Delta E_V=\frac{Rhc\alpha^2Z^4}{n^3}$$

$$\Delta E_{LS}=0$$

$$E=E_n+\Delta E_T+\Delta E_V$$

$$=-\frac{RhcZ^2}{n^2}-\frac{Rhc\alpha^2Z^4}{n^3}\left(1-\frac{3}{4n}\right)$$

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

($l=0$时，　j=s=1/2)

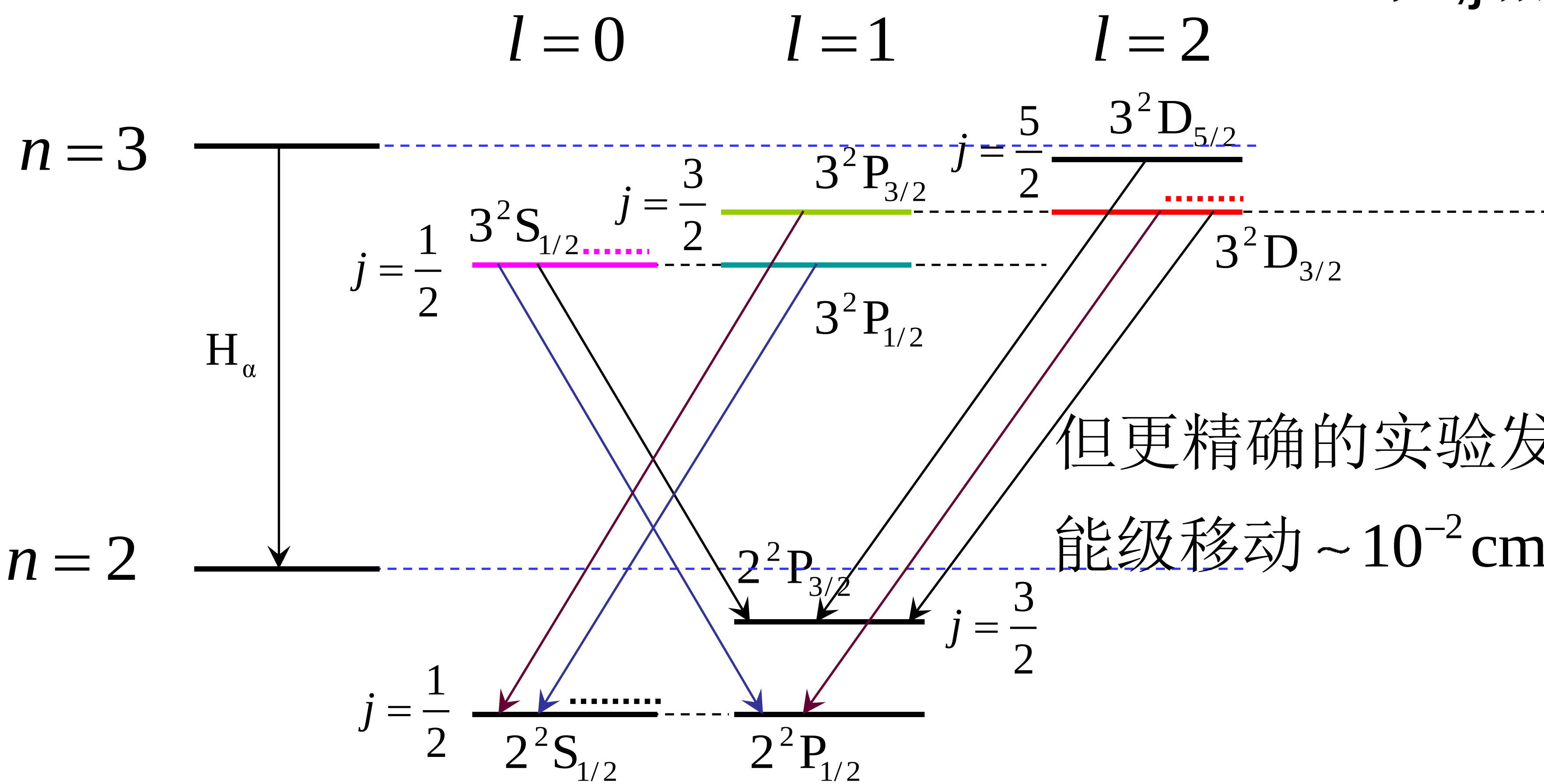
与 $l\neq 0$ 结果相同

总能量公式：

$$E = E_n + \Delta E_{\mathrm{P}} + \Delta E_{\mathrm{V}} + \Delta E_{LS} = -\frac{RhcZ^2}{n^2} - \frac{RhcZ^2}{n^2}\frac{\alpha^2 Z^2}{n}\left[\frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right]$$

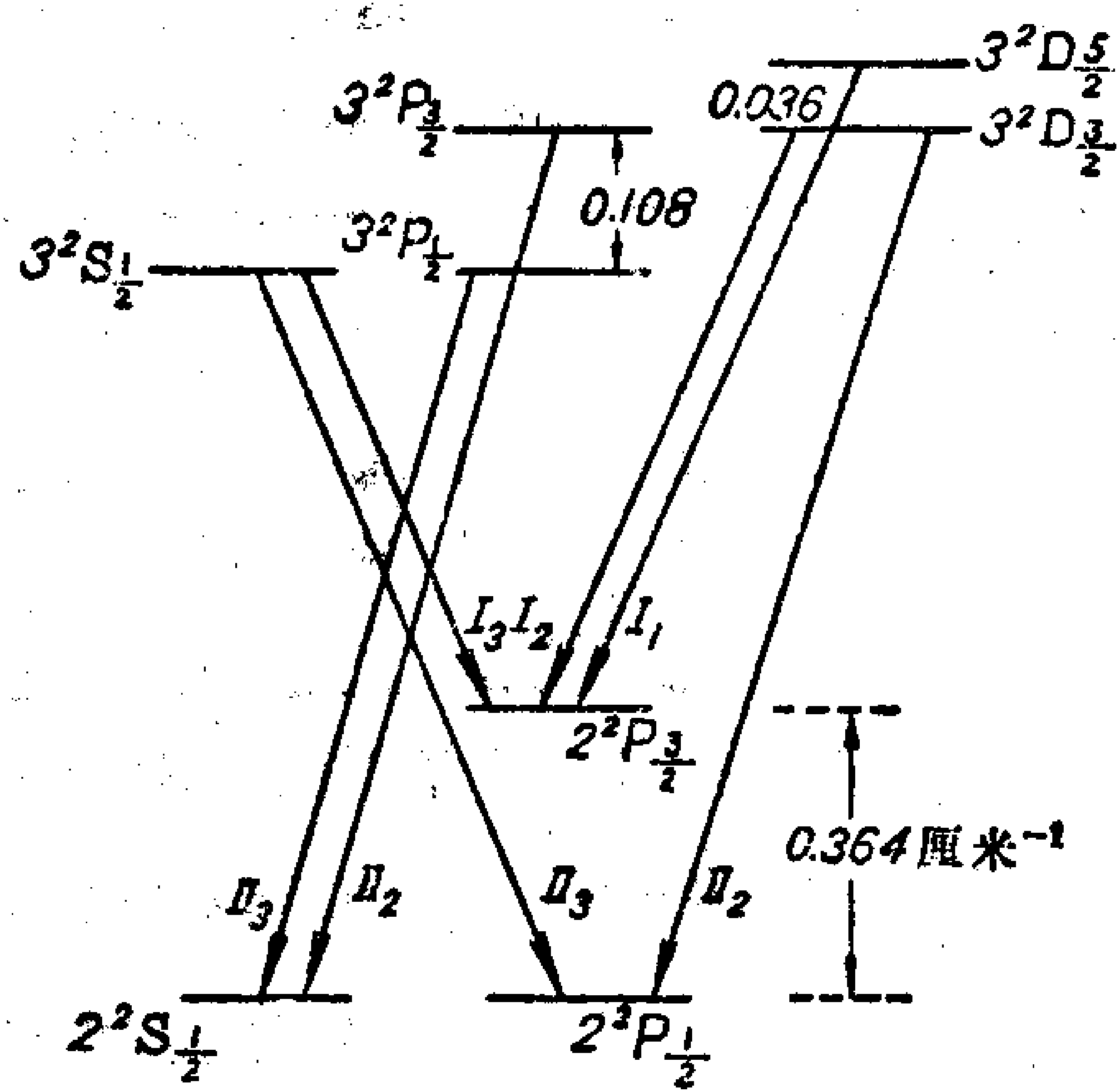
与n,j相关

共分裂为5条精细结构光谱线



但更精确的实验发现

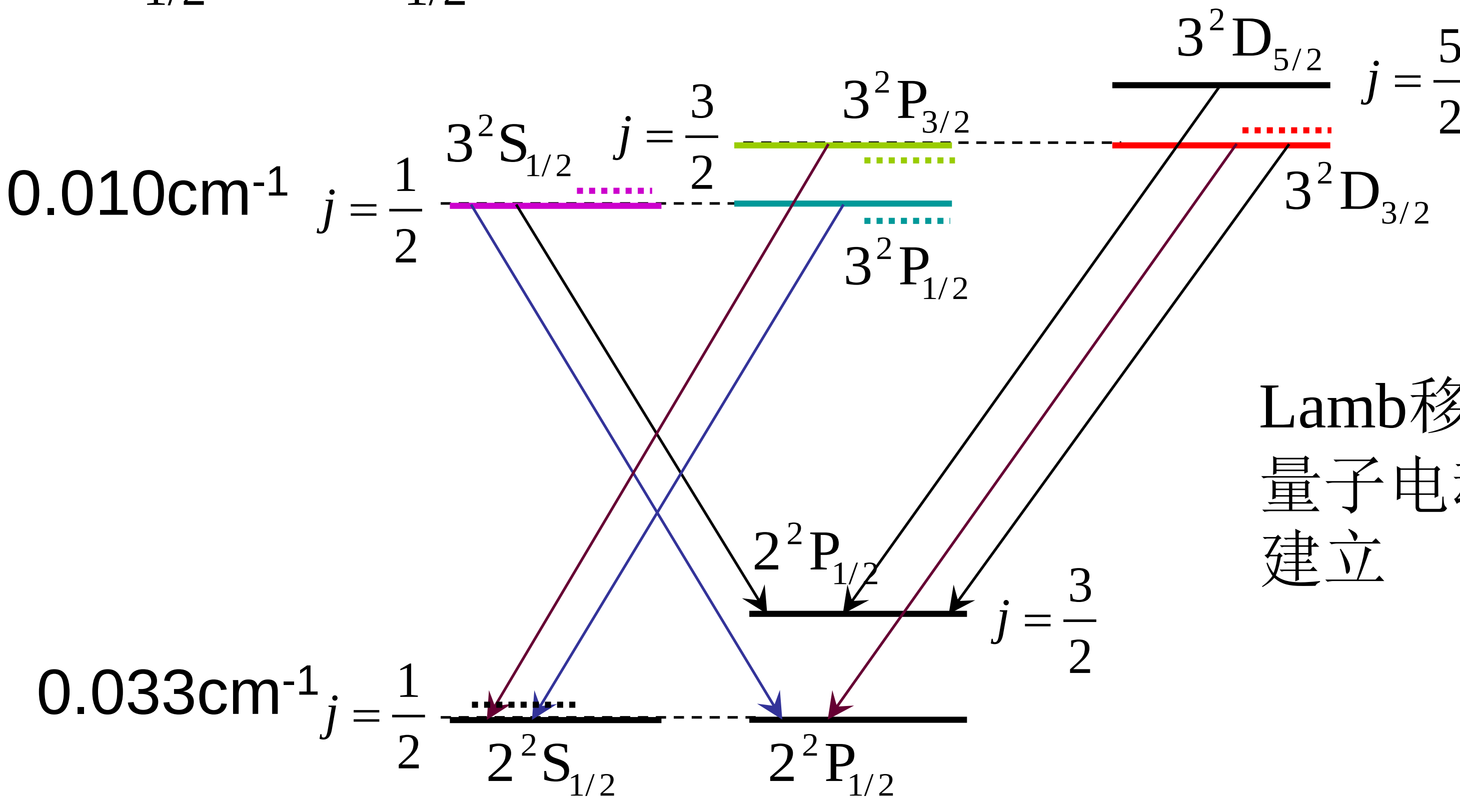
能级移动 $\sim 10^{-2}\,\mathrm{cm}^{-1}$



巴耳末线系第一谱线的能级跃迁图

兰姆移位(Lamb Shift)

- 1947年，兰姆和雷瑟福用射频波谱学的方法测得 $2^2S_{1/2}$ 比 $2^2P_{1/2}$ 高 $0.033cm^{-1}$



Lamb移位导致了量子电动力学的建立

1932-1934年，我国物理学家谢玉铭做了出色的工作（精密测出两组谱线的间隔，发现理论与实验有微小差别）。

H原子能级的简并度

A）只考虑电子与核的静电相互作用

能量 $E_n = -\frac{Rhc}{n^2}Z^2$ 仅与主量子数n有关

简并度 $\sum_{\ell=0}^{n-1} 2(2\ell+1) = 2n^2$ （考虑自旋）

B）若考虑相对论效应 ΔE_T 和 ΔE_V

$$E = E_n + \Delta E_T + \Delta E_V = -\frac{RhcZ^2}{n^2} - \frac{Rhc\alpha^2 Z^4}{n^3}\left(\frac{1}{\ell+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right) \quad l \neq 0$$

$$= -\frac{RhcZ^2}{n^2} - \frac{Rhc\alpha^2 Z^4}{n^3}\left(1 - \frac{3}{4n}\right) \qquad l = 0$$

简并度（2 ℓ+1）

简并度2（2 ℓ +1）（考虑自旋）

C）若还考虑自旋—轨道相互作用（旋—轨耦合）

$$E_{nlj}=E_n+\Delta E_T+\Delta E_V+\Delta E_{ls}=-\frac{RhcZ^2}{n^2}-\frac{Rhc\alpha^2Z^4}{n^3}\left(\frac{1}{j+\frac{1}{2}}-\frac{3}{4n}\right)$$

简并度2j＋1

不同的j,相同的l,能量相同

$\Rightarrow 2^2P_{1/2},\ 2^2S_{1/2}$ 能量相同

D）若进一步考虑原子和辐射场之间的相互作用（辐射修正）

$\Rightarrow 2^2P_{1/2}$ 与 $2^2S_{1/2}$ 能级并不重合，后者比前者高 0.035㎝$^{-1}$

兰姆移位，1947年发现，1955年诺贝尔奖

本章小结

一、氢原子（中心力场）量子力学解

- 本征态用量子数表示$\Psi_{nlm}=R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\varphi)$
- 电子空间几率分布的特点与表示
- 能量本征值与简并度
- 角动量的本征函数与本征值
- 角动量的矢量模型

二、角动量

轨道角动量、自旋角动量、总角动量、角动量分量、矢量模型

三、原子磁矩 $\vec{\mu}_j = -\frac{\mu_B}{\hbar} g_j \vec{J}$

轨道磁矩、自旋磁矩、总磁矩、有效磁矩、磁矩分量

四、g因子 $g_l = 1$ $g_s = 2$ $g_j = ?$

五、原子空间取向量子化

1. 磁矩与外磁场（均匀、不均匀）的作用所产生的附加能量 $U = \vec{\mu}_j \cdot \vec{B}$

2. Stern-Gerlach实验
   - 证实空间取向量子化
   - 证实电子自旋假设正确

六、

- 正常Zeeman效应
- 原子态的符号表示 $^{2s+1}L_j$
- 电偶极辐射跃迁的选择定则
- 单电子原子能级与光谱的精细结构