

6.2 碱金属原子能级的精细结构

碱金属的最外层电子在核与内层电子的综合库仑场的作用下运动, 势能可近似为中心势 $V(r)$, 但并不是一 $-\frac{Ze^2}{r}$ 这样的类氢形式. 该电子的能级主要由 $V(r)$ 与动能决定

$$H_0 = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r). \quad (6.36)$$

对它的精细修正来自自旋轨道耦合能 (由狄拉克给出)

$$H' = \xi(r)\mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \quad (6.37)$$

其中

$$\xi(r) = \frac{1}{2\mu^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \quad (6.38)$$

公式中出现光速, 这是相对论效应的标志.

我们来对其大小进行粗略估计: 原子大小取 $r \sim a$, 势能估计为 $V \sim \frac{e^2}{a}$, 其导数估计为 $\frac{dV}{dr} \sim \frac{e^2}{a^2}$, $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \sim \hbar^2$. 于是

$$H' \sim \frac{\hbar^2}{\mu^2 c^2} \frac{e^2}{a^3} \sim 10^{-3} eV \quad (6.39)$$

由于 $a^2 = \frac{\hbar^4}{\mu^2 e^4}$, 上式可改写为

$$H' = \frac{e^2}{a} \left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2 \quad (6.40)$$

其中 $\frac{e^2}{\hbar c} \sim \frac{1}{137}$ 就是著名的**精细结构常数**.

之前我们在处理中心力问题时, 力学量完全集选为 H_0, L^2, L_z . 考虑到自旋自由度, 实际上还包括 S^2, S_z . 但是由于它们不体现在哈密顿量里, 所以一般不写出来. L^2, L_z, S_z 的共同本征态是 $Y_{lm}\chi_{m_s}$. $m_s = 1/2, -1/2$ 分别表示自旋朝上与朝下态. 量子数 l, m, m_s 称为‘好量子数’, 因为对应力学量与 H_0 对易, 是守恒量.

首先, 我们考虑 H_0 的本征方程

$$H_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \quad (6.41)$$

可以设

$$\psi_n^{(0)} = R_{nl}^{(0)} Y_{lm} \chi_{m_s}$$

记为 $\psi_{nlmm_s}^{(0)}$. 代入(6.41)

$$H_0 R_{nl}^{(0)} Y_{lm} \chi_{m_s} = \left[\frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] R_{nl}^{(0)} Y_{lm} \chi_{m_s} = E_n^{(0)} R_{nl}^{(0)} Y_{lm} \chi_{m_s} \quad (6.42)$$

化为径向方程:

$$\left[\frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] R_{nl}^{(0)} = E_n^{(0)} R_{nl}^{(0)} \quad (6.43)$$

这里注意到 $E_n^{(0)}$ 由 n, l 共同决定, n 是主量子数. (参考微扰理论部分对非类氢势能原子能级的计算).

现在 $H = H_0 + H'$, 自旋自由度进入了总的Hamiltonian, 我们选 (H, L^2, J^2, J_z) 为力学量完全集. 这是由于我们注意到了 H_0, H' 都与 L^2, J^2, J_z 对易, l, j, m_j 在 H 包不包函 H' 时都是‘好量子数’, 这为后面的微扰计算带来极大方便.

先看 H_0 的本征方程(6.41). 可以设

$$\psi_n^{(0)} = R_{nl}^{(0)} \phi_{ljm_j},$$

记为 $\psi_{nljm_j}^{(0)}$. 代入(6.41)

$$H_0 R_{nl}^{(0)} \phi_{ljm_j} = \left[\frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] R_{nl}^{(0)} \phi_{ljm_j} = E_n^{(0)} R_{nl}^{(0)} \phi_{ljm_j} \quad (6.44)$$

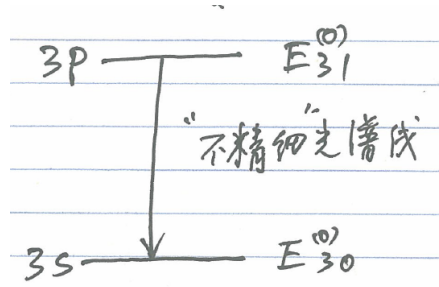


Figure 6.2: 碱金属外层电子的‘不精细’能级.

同样得到径向方程(6.43), 因此能级与选 l, m, m_s 为量子数是一样的.

如图Fig. 6.2, 以 $3p$ 为例(p 表示 $l = 1$), 能级是6重简并的:

在以 H_0, L^2, L_z, S_z 完全集时(也称非耦合表象), 6个简并态波函数 $\psi_{nlmm_s}^{(0)}$ 分别是 $\psi_{311\frac{1}{2}}^{(0)}, \psi_{311-\frac{1}{2}}^{(0)}, \psi_{310\frac{1}{2}}^{(0)}, \psi_{310-\frac{1}{2}}^{(0)}, \psi_{31-1\frac{1}{2}}^{(0)}, \psi_{31-1-\frac{1}{2}}^{(0)}$. 下标分别对应 n, l, m, m_s .

而在以 H_0, L^2, J^2, J_z 完全集时(耦合表象), 6个简并态是 $\psi_{nljm_j}^{(0)}$, 其中

$$l = 1, \quad j = \frac{3}{2}, m_j = -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$$

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

再看 $3s$ 能级:

以 H_0, L^2, L_z, S_z 完全集时, 2个简并态分别是 $\psi_{300\frac{1}{2}}^{(0)}, \psi_{300-\frac{1}{2}}^{(0)}$, 对应 $n = 3, l = 0, m = 0, m_s = 1/2$ 和 $n = 3, l = 0, m = 0, m_s = -1/2$.

而在以 H_0, L^2, J^2, J_z 完全集时, 还是2个简并态 $\psi_{nljm_j}^{(0)}$, 其中 $l = 0, j$ 只能是 $\frac{1}{2}, m_j = \pm\frac{1}{2}$, 两重简并. 容易验证, 这两个态跟非耦合表象的两个态一样.

注意, 由于 H' 与 J^2, J_z, L^2 对易, l, j, m_j 仍然是好量子数, 但是 m, m_s 不再是好量子数了. 因此在包涵 H' 时选择 H_0, L^2, J^2, J_z 作为完全集是方便的.

现在我们利用简并态微扰论来计算能级修正到一级.

以为 $3s$ 例, 记

$$R_{30}^{(0)} \phi_{0\frac{1}{2}\frac{1}{2}} \rightarrow \psi_{3s,1}^{(0)}, \quad R_{30}^{(0)} \phi_{0\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} \rightarrow \psi_{3s,2}^{(0)}$$

首先, 写零级波函数: $\psi_{3s}^{(0)} = c_1 \psi_{3s,1}^{(0)} + c_2 \psi_{3s,2}^{(0)}$. H' 的矩阵元

$$H'_{\nu,\nu'} = (\psi_{3s,\nu}^{(0)}, H' \psi_{3s,\nu'}^{(0)})$$

$$= (\psi_{3s,\nu}^{(0)}, \xi(r) \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \psi_{3s,\nu'}^{(0)})$$

注意 $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L} = (J^2 - L^2 - S^2)/2$, 因此

$$H'_{\nu,\nu'} = \frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{2} (\psi_{3s,\nu}^{(0)}, \xi(r) \psi_{3s,\nu'}^{(0)})$$

$$= \frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{2} \int r^2 dr d\Omega R_{30}^{(0)} \phi_{0\frac{1}{2}m_j}^\dagger \xi(r) R_{30}^{(0)} \phi_{0\frac{1}{2}m_j'}$$

$$= \frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{2} (R_{30}^{(0)}, \xi(r) R_{30}^{(0)}) (\phi_{0\frac{1}{2}m_j}, \phi_{0\frac{1}{2}m_j'})$$

其中

$$(R_{30}^{(0)}, \xi(r) R_{30}^{(0)}) \equiv \int R_{30}^{(0)} \xi(r) R_{30}^{(0)} r^2 dr \quad (6.45)$$

$$(\phi_{0\frac{1}{2}m_j}, \phi_{0\frac{1}{2}m'_j}) \equiv \int d\Omega \phi_{0\frac{1}{2}m_j}^\dagger \phi_{0\frac{1}{2}m'_j} \quad (6.46)$$

由于正交归一性

$$(\phi_{l_j m_j}, \phi_{l'_j m'_j}) = \delta_{ll'} \delta_{jj'} \delta_{m_j m'_j} \quad (6.47)$$

当 $\nu \neq \nu'$ 时 (即 $m_j \neq m'_j$), 角度部分正交! H' 只有对角元!

但是当由于 $j = 1/2, l = 0$, 对角元也是零. 所以能级的一级修正

$$E_{3s}^{(1)} = 0 \quad (6.48)$$

能级没有变化.

现在来分析 $3P$ 能级. 假设微扰后零级波函数可以写为

$$\psi_{3P}^{(0)} = \sum_{\nu} c_{\nu} \psi_{3P,\nu}^{(0)} \quad (6.49)$$

其中

$$\psi_{3P,\nu}^{(0)} = R_{31}^{(0)} \phi_{1,3/2,m_j}, \quad m_j = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2, \quad \text{对应 } \nu = 1, 2, 3, 4 \quad (6.50)$$

$$\psi_{3P,\nu}^{(0)} = R_{31}^{(0)} \phi_{1,1/2,m_j}, \quad m_j = -1/2, 1/2, \quad \text{对应 } \nu = 5, 6 \quad (6.51)$$

同样, 由于 $\phi_{l_j m_j}$ 也是 H' 的本征态, H' 只有对角元不为零, 本征值就是对角元. $E_{3P\nu}^{(1)} = H'_{\nu\nu}$ 只有两个不同值:

$j = 3/2$ 时

$$\begin{aligned} (R_{31}^{(0)} \phi_{1\frac{3}{2},m_j}, H' R_{31}^{(0)} \phi_{1\frac{3}{2},m_j}) &= (R_{31}^{(0)}, \xi(r) R_{31}^{(0)}) \frac{(\frac{3}{2} \times \frac{5}{2} - 2 - \frac{3}{4})}{2} \\ &= \langle \xi(r) \rangle_{31} \frac{\hbar^2}{2} \end{aligned}$$

对应 $m_j = \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$.

$j = 1/2$ 时

$$(R_{31}^{(0)} \phi_{1\frac{1}{2},m_j}, H' R_{31}^{(0)} \phi_{1\frac{1}{2},m_j}) = \langle \xi(r) \rangle_{31} (-\hbar^2) \quad (6.52)$$

对应 $m_j = \pm\frac{1}{2}$.

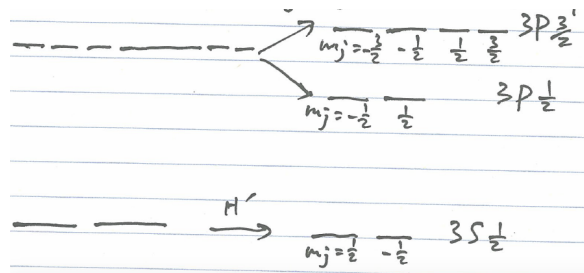


Figure 6.3: 碱金属外层电子的精细结构

能级分裂成两个, 如图Fig.6.3所示.

以上计算可以推广到任意 l :

$$E_{nlj}^{(1)} = \begin{cases} \langle \xi(r) \rangle_{nl} \frac{\hbar^2}{2}, & j = l + \frac{1}{2} \\ -\langle \xi(r) \rangle_{nl} \frac{(l+1)\hbar^2}{2}, & j = l - \frac{1}{2} \end{cases} \quad (6.53)$$

我们可以从另一个角度研究精细结构:

求解 $(H_0 + H')\psi_{nl} = E\psi_{nl}$ 时, 由于 ϕ_{ljm_j} 也是 H' 的本征态, 所以代入试探解 $R_{nl}^{(0)}\phi_{ljm_j}$:

$$(H_0 + H')R_{nl}^{(0)}\phi_{ljm_j} = (E_{nl}^{(0)} + E_{nl}^{(1)})R_{nl}^{(0)}\phi_{ljm_j} \quad (6.54)$$

当 $j = l + \frac{1}{2}$

$$\left[\frac{P_r^2}{2\mu} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) + \xi(r)\frac{l\hbar^2}{2}\right]R_{nl}^{(0)} = (E_{nl}^{(0)} + E_{nl}^{(1)})R_{nl}^{(0)} \quad (6.55)$$

这是一维径向方程, 无简并(因为 m_j 不出现, j 也固定). 因此

$$\langle H' \rangle_{nl} = E_{nl}^{(1)} = \langle R_{nl}^{(0)}, \xi(r)\frac{l\hbar^2}{2}R_{nl}^{(0)} \rangle = \langle \xi \rangle_{nl} \frac{l\hbar^2}{2} \quad (6.56)$$

这就是能级的向上移动 $E_{nlj=l+1/2}^{(1)}$.

当 $j = l - \frac{1}{2}$

$$\left[\frac{P_r^2}{2\mu} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) + \xi(r)\frac{-(l+1)\hbar^2}{2}\right]R_{nl}^{(0)} = (E_{nl}^{(0)} + E_{nl}^{(1)})R_{nl}^{(0)} \quad (6.57)$$

$$E_{nl}^{(1)} = \langle H' \rangle_{nl} = -\frac{l+1}{2}\hbar^2 \langle \xi \rangle_{nl} \quad (6.58)$$

这就是能级的向下移动 $E_{nlj=l-1/2}^{(1)}$.

例: 计算 ϕ_{ljm_j} 下磁矩 z 分量的期望值.

在前面讨论氢原子磁性时, 我们知道磁矩与角动量的关系. 现在推广到与总角动量的关系: $\vec{\mu} = -\frac{e}{2\mu c}(\mathbf{J} + \mathbf{S})$, 注意由于旋磁比的不同, 多了一倍的自旋角动量.

$$\mu_z = -\frac{e}{2\mu c}(J_z + S_z) \quad (6.59)$$

由于是本征态, J_z 的贡献易算.

关键是计算 $S_z = \frac{\hbar}{2}\sigma_z$, 也就是算 $\langle \sigma_z \rangle$.

1. 当 $j = l + \frac{1}{2}$,

$$\begin{aligned} \sigma_z \phi_{ljm_j} &= \frac{1}{\sqrt{2l+1}}(\sqrt{l+m+1}Y_{lm}|+\rangle - \sqrt{l-m}Y_{lm+1}|-\rangle) \\ \langle \sigma_z \rangle &= \int d\Omega \phi_{ljm_j}^+ \sigma_z \phi_{ljm_j} = \frac{1}{2l+1}[(l+m+1) - (l-m)] = \frac{2m+1}{2l+1} = \frac{m_j}{j} \end{aligned}$$

2. 当 $j = l - \frac{1}{2}$

$$\begin{aligned} \sigma_z \phi_{ljm_j} &= \frac{1}{\sqrt{2l+1}}(-\sqrt{l-m}Y_{lm}|+\rangle - \sqrt{l+m+1}Y_{lm+1}|-\rangle) \\ \langle \sigma_z \rangle &= \int d\Omega \phi_{ljm_j}^+ \sigma_z \phi_{ljm_j} = \frac{1}{2l+1}(l-m - (l+m+1)) = -\frac{m_j}{j+1} \end{aligned}$$

计算中用到 $\langle Y_{lm}, Y_{lm} \rangle = \int d\Omega Y_{lm}^* Y_{lm} = 1$.

我们还可以看到, 虽然 S_z 与 J^2 不对易, 但是由于 S_z 与 J_z 对易, 在 $\phi_{ljm_j}, m_j = -j, \dots, j$ 张开的 $2j+1$ 维空间内, S_z 的“矩阵”是对角的

$$(S_z)_{m_j, m'_j} = \int d\Omega \phi_{ljm'_j}^+ S_z \phi_{ljm_j} = \delta_{m_j, m'_j} \langle S_z \rangle_{ljm_j} \quad (6.60)$$

证明:

$$\begin{aligned}
 (\phi_{ljm'_j}, S_z J_z \phi_{ljm_j}) &= m_j \hbar (\phi_{ljm'_j}, S_z \phi_{ljm_j}) \\
 &= (\phi_{ljm'_j}, J_z S_z \phi_{ljm_j}) \\
 &= (J_z \phi_{ljm'_j}, S_z \phi_{ljm_j}) \\
 &= m'_j \hbar (\phi_{ljm'_j}, S_z \phi_{ljm_j})
 \end{aligned}$$

因此只有 $m_j = m'_j$ 时才可能有 $(S_z)_{m_j, m'_j} \neq 0$.

但是对角只是在 l, j 确定的“子空间”. 比如, $(\phi_{lj'=l+\frac{1}{2}, m_j}, S_z \phi_{lj=l-\frac{1}{2}, m_j})$ 可以不为零, 成为一个非零的非对角 ($j' \neq j$) 矩阵元.