

6.3 塞曼效应

以Na原子光谱为例. 在磁场中光谱线发生变化: 分裂成几条线, 这就是Zeeman效应. 究其根源是价电子获得一个新的势能:

$$H' = -\mathbf{B} \cdot (\mu_L + \mu_S) = \frac{eB}{2m_e c} (L_z + 2S_z) \quad (6.61)$$

μ_L 是轨道运动产生的磁矩, μ_S 是自旋产生的磁矩, 前面讨论氢原子磁矩时引入了轨道运动的磁矩, 即它与角动量的关系. 自旋角动量同样产生磁矩, 但是两者磁旋比不同, 这造成因子2的出现. 上式中, 我们已经令磁场方向为 z .

在没有磁场时, Na原子价电子的哈密顿量可以写成

$$H_0 = \frac{P^2}{2m_e} + V(r) + \xi(r)\vec{S} \cdot \vec{L}, \quad (6.62)$$

最后一项是上节讨论过的导致能级精细结构的自旋轨道耦合能 (H_f).

- 如果磁场很强, 即 $\langle H' \rangle \gg \langle \xi(r)\vec{S} \cdot \vec{L} \rangle$ (可根据特征数量估计) 我们忽略 H_f , 此时的Zeeman效应称为强场Zeeman效应
- 如果磁场很弱, H_f 相对而言就是重要的, 称弱场Zeeman效应

6.3.1 强场Zeeman效应

$$H_0 = \frac{P_r^2}{2m_e} + \frac{L^2}{2m_e r^2} + V(r) \quad (6.63)$$

$$H = H_0 + H' = H_0 + \frac{eB}{2m_e c} (L_z + 2S_z) \quad (6.64)$$

H, H_0, L^2, L_z, S_z 彼此对易, n, l, m, m_s 是“好”量子数, 即本征态可以写为 $R_{nl}Y_{lm}\chi_{m_s}$.

相反, J^2 与 H' 与不对易, j 不是“好”量子数, 本征态不能写为 $R_{nl}\phi_{ljm_j}$.

我们可以写出本征方程:

$$H R_{nl}Y_{lm}\chi_{m_s} = E R_{nl}Y_{lm}\chi_{m_s} \quad (6.65)$$

将其化为径向方程:

$$\left[\frac{P_r^2}{2m_e} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2} + V(r) + \frac{eB\hbar}{2m_e c} (m + 2m_s) \right] R_{nl} = E R_{nl} \quad (6.66)$$

我们知道

$$\left[\frac{P_r^2}{2m_e} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2} + V(r) \right] R_{nl}^{(0)} = E_{nl}^{(0)} R_{nl}^{(0)} \quad (6.67)$$

这是没有磁场时的径向方程. $E_{nl}^{(0)}$ (被视为) 已知. 很明显 $R_{nl}^{(0)}$ 还是(6.66)的解, 不过

$$\begin{aligned} E &= E_{nl}^{(0)} + \frac{eB\hbar}{2m_e c} (m + 2m_s) \\ &= E_{nl}^{(0)} + \mu_B B (m + 2m_s) \end{aligned}$$

我们可以把这个能级记为 E_{nlmm_s} , 由四个“好”量子数决定.

考虑跃迁定则:

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m = 0, \pm 1, \quad \Delta m_s = 0 \quad (6.68)$$

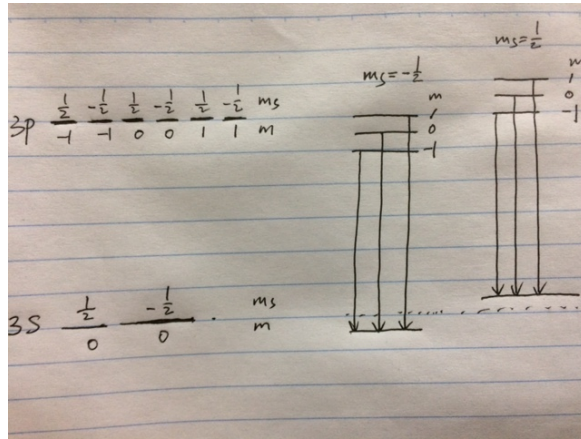


Figure 6.4: 强场Zeeman效应.

跃迁前后自旋状态不能改变使得谱线分裂成三条.

$$\hbar\omega = E_{3P}^{(0)} - E_{3S}^{(0)} + \Delta E_m \quad (6.69)$$

其中 $\Delta E_m = \mu_B B m$, $m = 1, 0, -1$. 相邻谱线频率差:

$$\Delta\omega = \frac{\mu_B B}{\hbar} = \frac{eB}{2m_e c}$$

能级的改变情况和跃迁情况, 如图Fig. 6.4所示.

6.3.2 弱场Zeeman效应

历史上又称反常Zeeman效应.

$H_f = \xi(r)\vec{S} \cdot \vec{L}$ 与 $H' = \frac{eB}{2m_e c}(J_z + S_z)$ 旗鼓相当.

我们把 $H_0 + H_f$ 当作新的 H_0 , 作为主导能量. 以 H_0, J^2, J_z, L^2, S^2 为完全集, 这样 H_0 的本征态写为 $R_{nl}\phi_{ljm_j}$. n, l, j, m_j 是“好”量子数. H_0 的本征方程为

$$H_0 R_{nl}\phi_{ljm_j} = E_{nlj}^{(0)} R_{nl}\phi_{ljm_j} \quad (6.70)$$

能级就是精细结构能级. 每个能级简并度 $2j + 1$.

我们选看 $3P_{\frac{1}{2}}$ 态能量在磁场作用下的移动.

记

$$\begin{aligned} R_{31}\phi_{1\frac{1}{2},\frac{1}{2}} &\rightarrow |n_1^{(0)}\rangle \\ R_{31}\phi_{1\frac{1}{2},-\frac{1}{2}} &\rightarrow |n_2^{(0)}\rangle \end{aligned}$$

(6.70)就是

$$H_0\psi_{n\nu}^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_{n\nu}^{(0)}, \quad \nu = 1, 2. \quad E_n^{(0)} = E_{31\frac{1}{2}}^{(0)} \quad (6.71)$$

简并微扰:

$$\psi_n^{(0)} = c_1\psi_{n1}^{(0)} + c_2\psi_{n2}^{(0)}, \quad (6.72)$$

求 $E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}$.

这需要计算 H' 的矩阵元:

$$H'_{\nu,\nu'} = \langle n_{\nu}^{(0)} | H' | n_{\nu'}^{(0)} \rangle \quad (6.73)$$

由于 $[J_z, S_z] = 0$, 因此 H' 对角(S_z 对角). 我们只需计算

$$\begin{aligned} H'_{11} &= (R_{31}\phi_{1\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, (J_z + S_z)R_{31}\phi_{1\frac{1}{2}\frac{1}{2}}) \frac{eB}{2m_e c} \\ &= (\phi_{1\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, (\frac{\hbar}{2} + S_z)\phi_{1\frac{1}{2}\frac{1}{2}}) \frac{eB}{2m_e c} \end{aligned}$$

在 $j = l - \frac{1}{2}$ 时, $\langle S_z \rangle = -\frac{\frac{1}{2}\hbar}{1+\frac{1}{2}} = -\frac{\hbar}{6}$.

因此 $H'_{11} = \frac{1}{3}\mu_B B$. 它也就是本征值, 因此 $E_n = E_{31\frac{1}{2}}^{(0)} + H'_{11}$ 本征态就是 $R_{31}\phi_{1\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$. 同样

$$H'_{22} = (R_{31}\phi_{1\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}, (J_z + S_z)R_{31}\phi_{1\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}) \frac{eB}{2m_e c} = -\frac{1}{3}\mu_B B$$

因此 $E_n = E_{31\frac{1}{2}}^{(0)} + H'_{22}$, 对应本征态: $R_{31}\phi_{1\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}$.

容易推广到一般情况:

$$\begin{aligned} E_{nljm_j} &= E_{nlj}^{(0)} + E_{nljm_j}^{(1)} \\ E_{nljm_j}^{(1)} &= \frac{eB}{2m_e c} (m_j \hbar + \langle S_z \rangle) \end{aligned}$$

由于

$$\begin{aligned} \langle S_z \rangle &= \frac{\hbar}{2} (\phi_{ljm_j}, \sigma_z \phi_{ljm_j}) \\ &= \frac{\hbar}{2} \begin{cases} \frac{m_j}{j}, & \text{当 } j = l + \frac{1}{2} \\ -\frac{m_j}{j+1}, & \text{当 } j = l - \frac{1}{2} \end{cases} \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} E_{nljm_j}^{(1)} &= B\mu_B m_j (1 + \frac{\langle S_z \rangle}{m_j \hbar}) \quad \text{括号中为朗德因子 } g \\ g &= \begin{cases} 1 + \frac{1}{2j}, & j = l + \frac{1}{2} \\ 1 - \frac{1}{2j+2}, & j = l - \frac{1}{2} \end{cases} \end{aligned}$$

能级的变化情况如图Fig. 6.3.2所示.

考虑跃迁定则:

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

我们知道一共会出现10条谱线, 与精细结构对应, 分别称 D_1, D_2 .

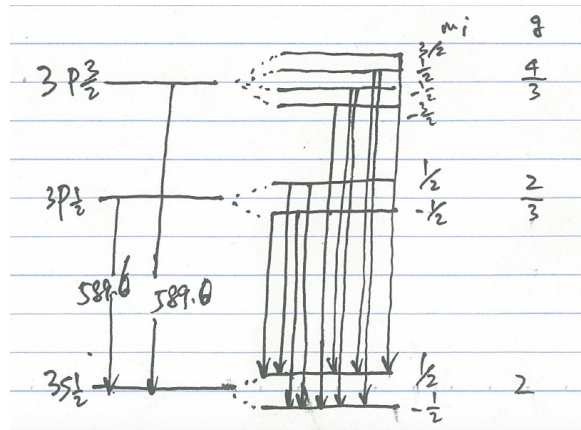


Figure 6.5: 弱场Zeeman效应.

6.4 超精细结构, 自旋单态与三重态

我们来考虑氢原子, 其电子和质子都是自旋 $\frac{1}{2}$ 粒子. 质子的磁矩

$$\vec{\mu}_p = \frac{g_p e}{2m_p c} \vec{S}_p$$

其中 $g_p = 5.59$, 大于电子的 $g = 2$.

质子与电子除了库仑相互作用外, 还有正比于 $\vec{S}_p \cdot \vec{S}_e$ 的磁相互作用, 称为自旋-自旋耦合.

我们现在考虑自旋-自旋耦合对氢原子能级的修正. 显然总角动量的平方和其 z 分量应该是守恒的好力学量.

我们把问题推广到任意两个自旋 $1/2$ 粒子. 首先定义其总角动量和它的三个分量

$$\vec{S} \equiv \vec{S}_1 + \vec{S}_2, \quad (6.74)$$

$$S_z = S_z^{(1)} + S_z^{(2)}, \quad S_x = S_x^{(1)} + S_x^{(2)}, \quad S_y = S_y^{(1)} + S_y^{(2)}. \quad (6.75)$$

易证

$$[S_x, S_y] = i\hbar S_z, \quad [S_\alpha, S^2] = 0. \quad \alpha = x, y, z \quad (6.76)$$

这样

$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{S^2 - S_1^2 - S_2^2}{2} = \frac{S^2}{2} - \frac{3}{4}\hbar^2$$

即 S^2, S_z 都与 $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ 对易.

要描述氢原子里面电子和质子的自旋状态, 简单地看有四种可能 $\uparrow_e \uparrow_p, \uparrow_e \downarrow_p, \downarrow_e \uparrow_p, \downarrow_e \downarrow_p$, 以及它们的各种叠加态. 注意这里我们首次面临两个粒子的量子态的问题, 处理起来很简单, 就是各自描述, 再并在一起. 也可以写为 $|+\rangle_e |+\rangle_p, |+\rangle_e |-\rangle_p, |-\rangle_e |+\rangle_p, |-\rangle_e |-\rangle_p$.

这种方式其实就是采用基矢 $\chi_{m_s}(1)\chi_{m'_s}(2)$, $m_s = \pm 1/2, m'_s = \pm 1/2$, 它们是 $S^2(1), S_z(1), S^2(2), S_z(2)$ 的共同本征态. 也可以写成

$$\alpha(1)\alpha(2), \alpha(1)\beta(2), \beta(1)\alpha(2), \beta(1)\beta(2)$$

$\alpha(1) = \chi_{\frac{1}{2}}(1), \beta(2) = \chi_{-\frac{1}{2}}(2)$; 或者

$$|+\rangle_1 |+\rangle_2, |+\rangle_1 |-\rangle_2, |-\rangle_1 |+\rangle_2, |-\rangle_1 |-\rangle_2.$$

用它们作基矢描述系统的自旋状态称为非耦合表象.