

一、氢原子能级的精细结构

$$\begin{aligned} E_{nlj} &= E_n + \Delta E_r + \Delta E_v + \Delta E_{ls} = E_n + \Delta E \\ &= -\frac{RhcZ^2}{n^2} - \frac{Rhc\alpha^2 Z^4}{n^3} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \end{aligned}$$

- * 这个结果可以用相对论量子力学直接算出。
- * n 相同时，两个不同的 ℓ 而同一 j 的能级具有相同的能量，是简并的，如 $2^2P_{1/2}$ 和 $2^2S_{1/2}$ 能量相同（与碱金属原子不同）
- * $\frac{\Delta E}{E_n} \propto \alpha^2$; $\Delta E \propto Z^4$; $\Delta E \propto \frac{1}{n^3}$

二、H 原子（类氢离子）能级的简并度

a) 只考虑电子与核的静电相互作用

能量
$$E_n = -\frac{Rhc}{n^2} Z^2;$$

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

b) 若考虑相对论效应 ΔE_r 和 ΔE_v

能量

$$\begin{aligned} E_{nl} &= E_n + \Delta E_r + \Delta E_v \\ &= -\frac{RhcZ^2}{n^2} - \frac{Rhc\alpha^2 Z^4}{n^3} \left(\frac{1}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \quad l \neq 0 \\ &= -\frac{RhcZ^2}{n^2} - \frac{Rhc\alpha^2 Z^4}{n^3} \left(1 - \frac{3}{4n} \right) \quad l = 0 \end{aligned}$$

简并度 $2(2\ell+1) \quad (\text{考虑自旋})$

c) 若还考虑自旋-轨道相互作用（旋-轨耦合）

能量

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

简并度（ $2j+1$ ）

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

d) 若进一步考虑原子和辐射场之间的相互作用（量子电动力学）

$\Rightarrow 2^2P_{1/2}, 2^2S_{1/2}$ 能级并不重合， $2^2S_{1/2}$ 比 $2^2P_{1/2}$ 高 0.035 cm^{-1}

兰姆移位。狄拉克的相对论量子力学无法解释兰姆移位。兰姆移位直接促进了量子电动力学（QED）的发展。