第三章：单电子原子.

目标：1.解释实验中谱线的精细结构.

2.解释外磁场下谱线的进一步分裂.

3.1. 量子数 n、l、m_l 的含义和取值：

- 主量子数 $n \longleftrightarrow$ 能量：$1, 2, 3, \cdots, N$.
- 角量子数 $l \longleftrightarrow$ 角动量：$0, 1, 2, \cdots, n-1$.
- 磁量子数 $m_l \longleftrightarrow$ 角动量在外场下的分量：$-l, -l+1 \cdots l-1, l$.

其中，对角动量^{2}和角动量分量算符，

$$\hat{L}^2 = l(l+1)\hbar^2, \quad |\hat{L}| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$$

$$\hat{L}_z = m_l \hbar$$

对任意代表角动量的物理量都满足.

现在，有类氢原子能级图：

$n=3$ ——

$n=2$ ——

$n=1$ ——

where $E_n = \dfrac{E_{1,H} \cdot Z^2}{n^2}$

$E_{1,H} = -13.6eV$.

简并度为 n^2.

3.2. Stern-Gerlach实验

最重要的两个结论：

1. 存在内禀自由度 $\Longleftrightarrow$ 引入电子自旋 $\hat{S}$
2. 外场下原子能量 $U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$

3.3. 角动量耦合.

- 现在，计算外场下能量 U，需求 $\vec{\mu}$.

给出 $\vec{\mu}$ 和角动量 $\vec{J}$ 的关系：

$$\vec{\mu}_j = -g_j \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{J}$$ 对任意角动量物理量 $\vec{J}$ 成立.

其中，μ_B 为磁矩量纲，$\vec{J}/\hbar$ 无量纲，

g_j 为 $\vec{\mu}$ 投影到 $\vec{J}$ 的因子，和 $\vec{J}\cdot\vec{S}$ 与 $\vec{J}\cdot\vec{L}$ 有关.

计算 $\hat{L}\cdot\hat{S}$、$\hat{J}\cdot\hat{L}$、$\hat{J}\cdot\hat{S}$ 等，需要以下基本关系，凑成 $\hat{L}^2$、$\hat{S}^2$ 和 $\hat{J}^2$ 的线性组合.

$$\begin{cases} \hat{L}: & \hat{L}^2 = l(l+1)\hbar^2, \quad \hat{L}_z = m_l\hbar, \quad l = 0, 1, \cdots, n-1 \\ \hat{S}: & \hat{S}^2 = s(s+1)\hbar^2, \quad \hat{S}_z = m_s\hbar, \quad s = \frac{1}{2} \text{(单电子)} \\ \hat{J}: & \hat{J}^2 = j(j+1)\hbar^2, \quad \hat{J}_z = m_j\hbar, \quad j = |l-s|, \cdots l+s. \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \hat{J}\cdot\hat{L} = \dfrac{-(\hat{J}-\hat{L})^2 + \hat{J}^2 + \hat{L}^2}{2} = \dfrac{\hat{J}^2 + \hat{L}^2 - \hat{S}^2}{2} \\ \hat{J}\cdot\hat{S} = \dfrac{\hat{J}^2 + \hat{S}^2 - \hat{L}^2}{2} \\ \hat{L}\cdot\hat{S} = \dfrac{\hat{J}^2 - \hat{S}^2 - \hat{L}^2}{2} \end{cases}$$

课本 P108

直接给出 $g_j = 1 + \dfrac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2(j+1)j}$

P109.

则 $\vec{\mu}_J = -g_j \frac{\mu_B}{\hbar}\vec{J}$ 可求. 关心 z 分量：

$$\boxed{\mu_{jz} = -g_j \frac{\mu_B}{\hbar} J_z = -m_j g_j \mu_B}$$

$$U = -\vec{\mu}\cdot\vec{B} = \mu_z B = m_j g_j \mu_B B.$$

3.4：精细结构

1. 动能相对论修正. $\Delta E_{TR}(n, l)$. for all n、l.
2. 势能相对论修正. $\Delta E_{VR}(n)$. for $l=0$.
3. $\hat{L}$、$\hat{S}$ 耦合作用. $\Delta E_{LS}(n, l)$. for $l \neq 0$.

Rmk. i. $\hat{L}\cdot\hat{S}$ 耦合能 $\propto \hat{L}\cdot\hat{S} = \dfrac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2}$.

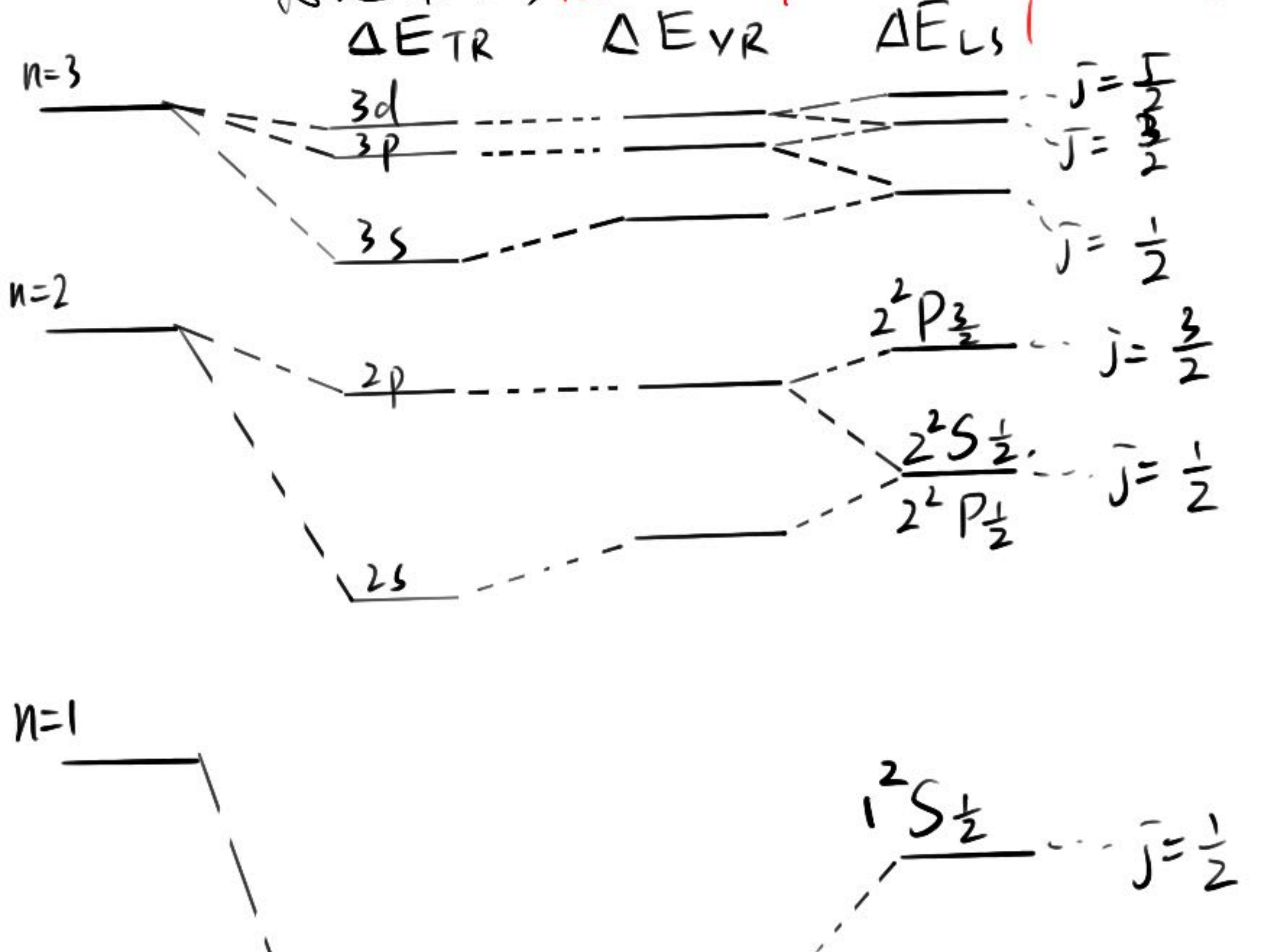
ii. $\Delta E_{TR} < 0$，能级下降；

$\Delta E_{VR} > 0$，能级上升；

$\Delta E_{LS} \begin{cases} >0 & j = l+\frac{1}{2}, \text{上升.} \\ <0 & j = l-\frac{1}{2}, \text{下降.} \end{cases}$

总地而言，能级下降.

总结果：按 j 分裂.



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

$E_n = \dfrac{E_{1,H} Z^2}{n^2}$ $\quad E_{1,H} = -13.6eV$.

其中，允许跃迁的选择定则：

$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta j = 0, \pm 1.$

3.5. 弱外场下进一步分裂.

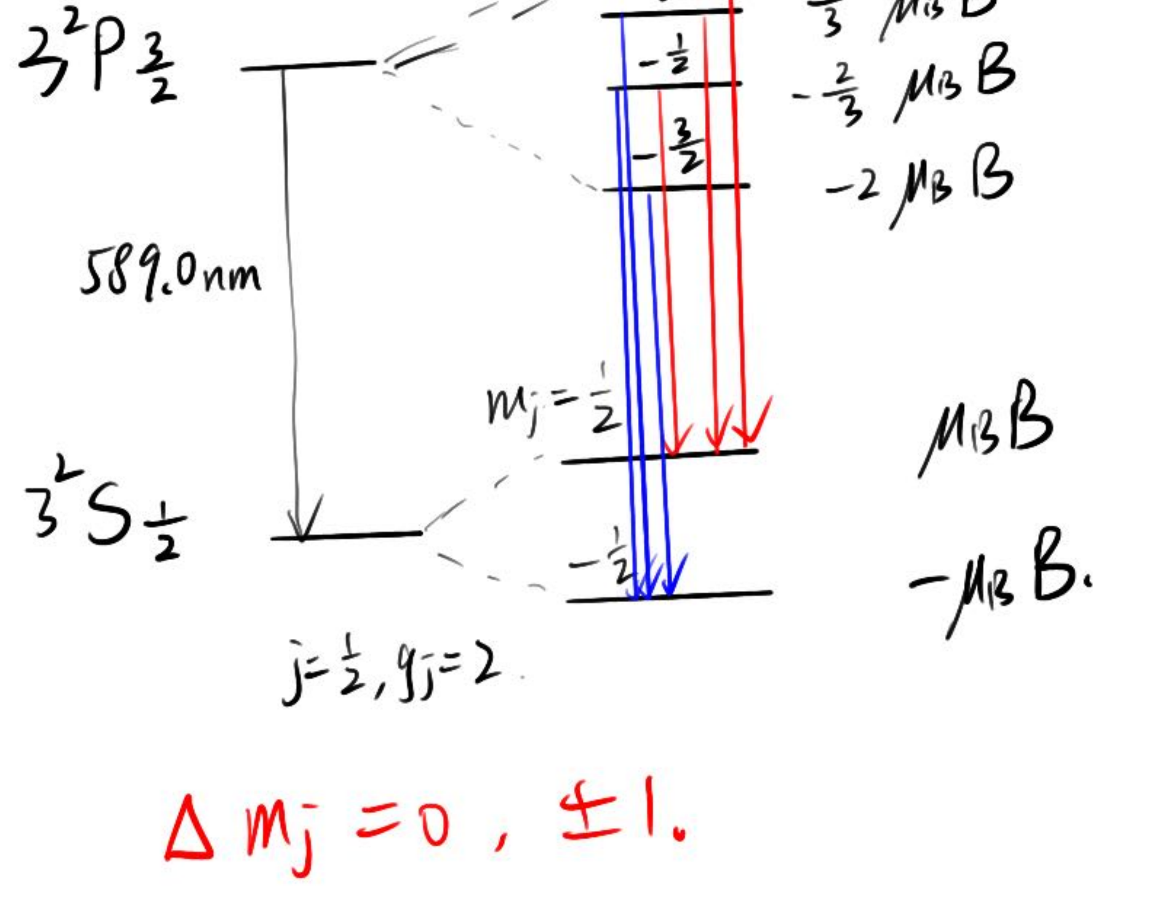
Rmk. $U = m_j g_j \mu_B B$.

按 m_j 分裂、等间距对称.

程序：确定上下能级、算 g_j、列 $m_j g_j \mu_B B$.

最后看跃迁选择定则 $\Delta m_j = 0, \pm 1$.

例：



$\Delta m_j = 0, \pm 1.$