

§ 3.3 氢原子能级的精细结构—超精细结构



非相对论薛定谔波动方程:

电子在原子核库仑场中的轨道运动

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right) u = Eu$$

相对论的狄拉克波动方程:

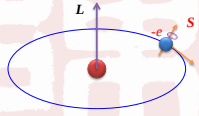
电子在原子核库仑场中的轨道运动
+ 电子的自旋运动

$$\left[\hat{H}_0 + \hat{H}_r + \hat{H}_s + \hat{H}_v \right] u = Eu \quad (\text{狄拉克方程在非相对论下的近似})$$

量子电动力学(QED 理论):

电子在原子核库仑场中的轨道运动
+ 电子的自旋运动
+ 考虑电子与真空虚粒子的作用

将原子核看作是一个带+Ze电荷、质量为M的质点。



§ 3.3 氢原子能级的精细结构—超精细结构



原子核并不是一个质点, 是由核子(质子和中子)组成的。

(1) 原子核具有自旋角动量和相应的自旋磁矩

➤ 每个核子与电子一样也具有内禀的角动量, 即自旋, 质子与中子的自旋均为1/2。

➤ 核子在原子核内运动也有相应的轨道角动量。

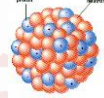
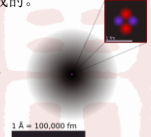
总角动量 I

原子核基态的总角动量 I ➔ 原子核的自旋

满足量子化关系式

$$I^2 = I(I+1)\hbar^2$$

I 是核自旋角动量量子数。



§ 3.3 氢原子能级的精细结构—超精细结构



自旋角动量为 I 的带正电荷的原子核具有相应的磁矩

$$\mu_I = g_I \mu_N I / \hbar$$

其中 $\mu_N = e\hbar / 2M_p$ 称为核磁子。

M_p 为质子的质量, g_I 为原子核的 g 因子。

玻尔磁子 $\mu_B = e\hbar / 2m_e$

显然 $\mu_N / \mu_B = m_e / M_p \approx 1/1837$

核磁子大约是玻尔磁子的2000分之一。



§ 3.3 氢原子能级的精细结构—超精细结构



(2) 原子核具有电四极矩

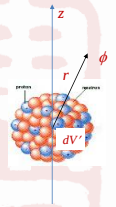
有限大小的原子核, 其核内电荷有一定分布, 在远离原子核处产生的电势相当于电多极矩产生的势:

$$\phi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r} \int \rho dV' + \frac{1}{r^3} \int \rho z dV' + \frac{1}{r^5} \int \rho (3z^2 - r^2) dV' + \dots \right)$$

点电荷势

电偶极势

电四极矩势



原子核是椭球型的, 其电荷是轴对称分布的, 电偶极矩恒为零, 但存在电四极矩, 大小为:

$$Q = \frac{1}{e} \int \rho (3z'^2 - r'^2) dV' = \frac{2}{5} Z(c^2 - a^2)$$

其中对称轴方向半轴为 c , 垂直对称轴的两个半轴为 a

§ 3.3 氢原子能级的精细结构—超精细结构



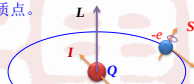
将原子核看作是一个带+Ze电荷、质量为M的质点。

(1) 原子核的自旋运动与电子运动相互作用

原子核磁矩在电子运动产生的磁场中的取向势能

$$\Delta E = U = -\mu_I \cdot B_e$$

其中, μ_I 为原子核磁矩, B_e 为电子运动产生的磁场。



§ 3.3 氢原子能级的精细结构—超精细结构



将原子核看作是一个带+Ze电荷、质量为M的质点。

(2) 原子核有限大小对电子运动的影响

电四极矩在核外电子电荷分布存在电场梯度的情况下会有相互作用而产生附加能量。

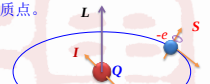
以下情况不存在电四极矩相互作用:

➤ 自旋量子数 $I = 0$ 或 $1/2$ 的原子核, 电四极矩等于零;

氢原子的原子核是质子, 自旋量子数为 $1/2$

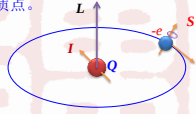
➤ 电子总角动量 $J = 0$ 和 $1/2$ 的原子, 其核外电子在原子核处产生的电场梯度为零。

碱金属原子铯(^{133}Cs)的核自旋为 $7/2$, 而铯原子的基态是 $^2S_{1/2}$ 态, 电子总角动量 $J = 1/2$



§ 3.3 氢原子能级的精细结构—超精细结构

将原子核看作是一个带 $+Ze$ 电荷、质量为 M 的质点。



这些相互作用对能级的影响比精细结构要小两到三个数量级，称作能级的超精细结构。

§ 3.3 氢原子能级的精细结构—超精细结构

原子核的自旋运动与电子运动相互作用

电子的轨道运动和电子自旋运动都会在原子核处产生磁场，原子核感受到的电子的磁场

$$B_e \propto \text{电子总角动量 } J$$

$$\text{核磁矩 } \mu_I = g_I \mu_N I / \hbar$$

$$\Delta E = A \mathbf{I} \cdot \mathbf{J} \quad A \text{ 称为超精细相互作用常数}$$

引入原子体系的总角动量 $\mathbf{F}$

$$\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{J}$$

$$F^2 = F(F+1)\hbar^2$$

$$F_z = m_F \hbar$$

F 是总角动量量子数，

$$F = (I+J), (I+J-1), \dots, |I-J|$$

$$M_F = -F, -F+1, \dots, F-1, F$$

§ 3.3 氢原子能级的精细结构—超精细结构

$$\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{J}$$

$$F^2 = (\mathbf{I} + \mathbf{J})^2$$

$$\mathbf{I} \cdot \mathbf{J} = \frac{1}{2}[F^2 - J^2 - I^2] = \frac{\hbar^2}{2}[F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)]$$

$$\text{代入 } \Delta E = A \mathbf{I} \cdot \mathbf{J}$$

得到超精细相互作用引起的附加能量为

$$\Delta E = \frac{a}{2}[F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)]$$

§ 3.3 氢原子能级的精细结构—超精细结构

对于氢原子(或类氢离子)，量子力学计算得到

$$a = g_I \left(\frac{m_e}{M_p} \right) m_e c^2 \alpha^4 \frac{1}{j(j+1)(2I+1)} \frac{Z^3}{n^3} \\ = -2g_I \left(\frac{m_e}{M_p} \right) \frac{\alpha^2 Z}{n} E_n \frac{1}{j(j+1)(2I+1)}$$

精细结构相互作用能

$$\propto \alpha^2 E_n$$

超精细结构相互作用能

$$\propto (m_e/M_p) \alpha^2 E_n$$

§ 3.3 氢原子能级的精细结构—超精细结构

对于氢原子的基态 $1^2S_{1/2}$

$$j = \frac{1}{2}, I = \frac{1}{2} \Rightarrow F = 1, 0$$

基态能级分裂为两个超精细结构能级

能量修正分别为：

$$\Delta E = \begin{cases} +\frac{1}{4}a, & F=1 \\ -\frac{3}{4}a, & F=0 \end{cases}$$

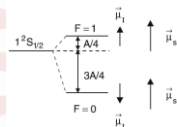
能级的间隔为 $\Delta E(F=1) - \Delta E(F=0) = a$

氢原子基态 ($n=1, l=0, j=1/2, Z=1$) 的系数 a 的表达式为

$$a = \frac{4}{3} g_I \left(\frac{m_e}{M_p} \right) m_e c^2 \alpha^4$$

质子的 g 因子

$$g_I = 5.58569477$$



§ 3.3 氢原子能级的精细结构—超精细结构

超精细结构能级之间的跃迁频率为

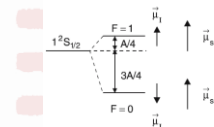
$$\nu \approx 1420 \text{ MHz}$$

对应的波长为

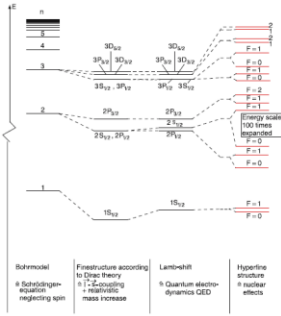
$$\lambda \approx 21 \text{ cm}$$



The 21 cm line (1420.4 MHz) was first detected in 1951 by Ewen and Purcell at Harvard University



§ 3.3 氢原子能级的精细结构—超精细结构



Schrodinger equation neglecting spin
Fine structure according to Dirac theory
Lamb shift
Hyperfine structure

§ 3.3 氢原子能级的精细结构—超精细结构



拉姆齐(N. F. Ramsey)在拉比(I. I. Rabi)原子分子束磁共振技术的基础上, 提出了分离振荡场的实验方法, 大大提高了测量精度。

用此方法测量氢原子基态超精细跃迁的频率

目前最精确的测量结果为

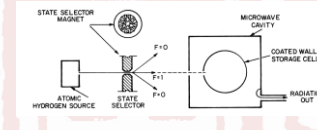
$$\nu = 1.420\,405\,751\,766\,7(10)\text{ GHz}$$



N. F. Ramsey
(1915-)



I. I. Rabi
(1898-1988)



1989 Nobel laureates of Physics

§ 3.3 氢原子能级的精细结构—超精细结构

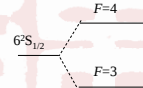


对于 ^{133}Cs 原子的基态 $6^2S_{1/2}$ 核自旋为 $7/2$

$$j = \frac{1}{2}, I = \frac{7}{2} \rightarrow F = 4, 3$$

基态超精细跃迁的频率

$$\nu = 9192631770\text{ Hz}$$



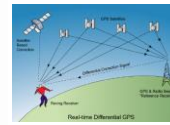
对超精细跃迁频率的高精度测量, 使人们可以将其作为时间标准。

用氢原子基态超精细跃迁的频率作为时间标准称为氢原子钟,
用铯原子基态超精细跃迁的频率作为时间标准称为铯原子钟。

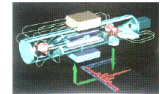
§ 3.3 氢原子能级的精细结构—超精细结构



各种类型的原子钟



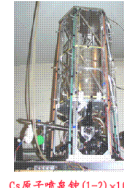
Global Positioning System



空间冷原子钟 1×10^{-16}



铯基基准 (准确度 1×10^{-14})



Cs原子喷泉钟 $(1-2) \times 10^{-15}$



铷原子光频标准度 7×10^{-15}

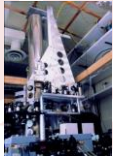
§ 3.3 氢原子能级的精细结构—超精细结构



National Institute of Standards and Technology
美国国家标准技术研究所

NIST

NIST-F1 铯原子喷泉钟



Launched in 1999

2013年测得的不确定度
 3.1×10^{-16}
一亿年偏差不过1秒

NIST-F2 铯原子喷泉钟



Launched in 2014

2014年第一次评估不确定度为
 1.1×10^{-16}
约三亿年偏差1秒

§ 3.3 氢原子能级的精细结构—超精细结构



时间标准

早期物理学中时间标准一直是以天体运动为基础来确定的。

长期以来一直沿用地球自转一周为一天作标准。

将太阳每连续两次经过观察者所在子午线的时间称为一个太阳日(apparent solar day)。一年中的太阳日会有几十秒的差异。

取一年中所有太阳日的平均值作为时间的标准, 称为一个平均太阳日(mean solar day)。

1秒=1平均太阳日的86400分之一。



日晷



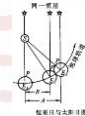
沙漏



摆钟



石英表



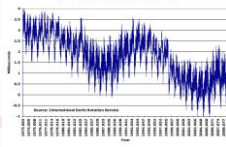
观察日与太阳日差

§ 3.3 氢原子能级的精细结构—超精细结构

然而，天文观察发现地球的自转越来越慢，因而平均太阳日越来越长。太阳回归年(tropical year) 每个世纪大约变长0.5 秒。

事实上，按照现代国际单位秒的定义，只有大约1820年的平均太阳日是86400秒，现在大约是86400.002秒。

该标准的精度 $\sim 10^{-3}$ 秒/天，相对精度约 10^{-8} ，比机械钟好得多，但比石英钟差。



1956年重新定义秒

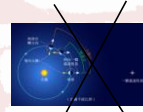
1秒 $\equiv$ 1900年的太阳回归年的31,556,925.9747分之一

精度提高了4个量级，但作为标准很不方便。

§ 3.3 氢原子能级的精细结构—超精细结构

1967年的第十三届国际计量大会

1秒 $\equiv$ 海平面上的 ^{133}Cs 原子基态的两个超精细能级在零磁场中跃迁辐射的周期的9192631770倍。



原子钟

§ 3.3 氢原子能级的精细结构—超精细结构

NIST-F2 铯原子喷泉钟



Launched in 2014

2014年第一次评估不确定度为 1.1×10^{-16}
约三亿年偏差1秒

JILA Sr87光钟



2015

不确定度为 2×10^{-18}

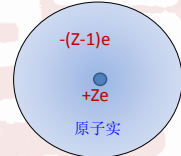
§ 3.4 碱金属原子的能级与光谱—量子数亏损

碱金属是元素周期表中的第一列元素：

锂(Li)、钠(Na)、钾(K)、铷(Rb)、铯(Cs)、钫(Fr)

$-e$

原子实 + 结合松散的价电子



基态价电子处在 ns 态

对于锂、钠、钾、铷、铯、钫， n 分别等于2, 3, 4, 5, 6, 7。

§ 3.4 碱金属原子的能级与光谱—量子数亏损

轨道贯穿效应

有效核电荷

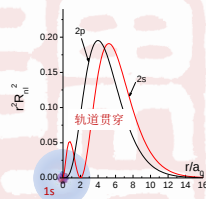
价电子处在 ns 基态，或激发到不同 l 量子数的轨道看到的有效核电荷 Z^* 不同，且 $Z^* > 1$

对应激发态能级不同程度下降

$$E_n = -\frac{1}{2} \mu \alpha^2 c^2 \frac{Z^{*2}}{n^2}$$

$$Z_{ns}^* > Z_{np}^* > Z_{nd}^* > \dots$$

所以碱金属价电子的能级关于量子数 l 的简并撤除，能级不仅与主量子数 n 有关，也与轨道量子数 l 有关。



锂 $^3\text{Li}(1s^2s)$ 轨道贯穿示意图

§ 3.4 碱金属原子的能级与光谱—量子数亏损

量子数亏损

$$E_{nl} = -\frac{1}{2} \mu \alpha^2 c^2 \frac{Z_{nl}^{*2}}{n^2} = -\frac{1}{2} \mu \alpha^2 c^2 \frac{1}{n^{*2}}$$

其中 $n^* = n / Z_{nl}^*$ 由于 $Z_{nl}^* > 1$ ，所以 $n^* < n$ 。

令 $n^* = n - \Delta_{nl}$ Δ_{nl} 称为量子数亏损

$$E_{nl} = -\frac{1}{2} \mu \alpha^2 c^2 \frac{1}{(n - \Delta_{nl})^2} = -\frac{Rhc}{(n - \Delta_{nl})^2}$$

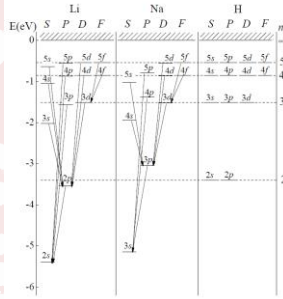
§ 3.4 碱金属原子的能级与光谱—量子数亏损



表3.4.1 钠原子能级的量子数亏损 Δ_{nl}

l	n	3	4	5	6	7	8
0		1.373	1.358	1.354	1.352	1.351	1.351
1		0.883	0.867	0.862	0.860	0.859	0.858
2		0.0110	0.0134	0.0145	0.0156	0.0161	0.0155
3		-	0.0019	0.0026	0.0029	0.0036	0.0043

§ 3.4 碱金属原子的能级与光谱—碱金属原子能级



钠原子能级图

§ 3.4 碱金属原子的能级与光谱—碱金属原子光谱



电偶极跃迁的选择定则

$$\Delta l = \pm 1$$

跃迁产生的光谱构成若干谱线系，以钠原子为例

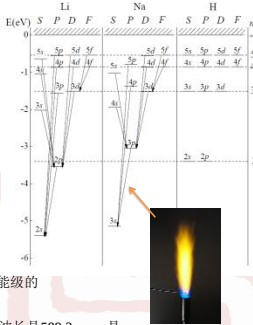
主线系(The principal series)

$$np \rightarrow 3s$$

$$\tilde{\nu}_n = \frac{R}{(3 - \Delta_s)^2} - \frac{R}{(n - \Delta_p)^2} \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

Δ_s 和 Δ_p 分别是 $l=0$ 的s能级和 $l=1$ 的p能级的量子数亏损，R是里德堡常数。

主线系的第一条谱线($3p \rightarrow 3s$ 跃迁)的波长是589.3 nm，是大家熟悉的钠黄光，称为D线。



§ 3.4 碱金属原子的能级与光谱—碱金属原子光谱



第一辅线系(The first subordinate series)，又称漫线系(The diffuse series)，

$$nd \rightarrow 3p$$

$$\tilde{\nu}_n = \frac{R}{(3 - \Delta_p)^2} - \frac{R}{(n - \Delta_d)^2} \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

Δ_d 是 $l=2$ 的d能级的量子数亏损。

第二辅线系(The second subordinate series)，又称锐线系(The sharp series)，

$$ns \rightarrow 3p$$

$$\tilde{\nu}_n = \frac{R}{(3 - \Delta_p)^2} - \frac{R}{(n - \Delta_s)^2} \quad n = 4, 5, 6, \dots$$

伯格曼线系(The Bergmann series)，又称基线系(The fundamental series)

$$nf \rightarrow 3d$$

$$\tilde{\nu}_n = \frac{R}{(3 - \Delta_d)^2} - \frac{R}{(n - \Delta_f)^2} \quad n = 4, 5, 6, \dots$$

Δ_f 是 $l=3$ 的f能级的量子数亏损。

§ 3.4 碱金属原子的能级与光谱—碱金属原子能级的精细结构



狄拉克方程在非相对论下的近似

$$[\hat{H}_0 + \hat{H}_r + \hat{H}_b + \hat{H}_v]u = Eu$$

动能和势能修正只会引起能级的一定移动，自旋-轨道相互作用引起能级分裂。

碱金属原子能级的自旋-轨道相互作用修正

$$\Delta E_{ls} = \begin{cases} 0, & l = 0 \\ \frac{\mu c^2 \alpha^4 Z_{eff}^4}{2n^3} \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2l(l+\frac{1}{2})(l+1)}, & l \neq 0 \end{cases}$$

Z_{eff} 是因为相对论效应(动能修正和势能修正)价电子感受到的有效核电荷数。

轨道贯穿效应对应的有效核电荷数 Z_{eff} 已经计入到量子数亏损 n^* 中。

§ 3.4 碱金属原子的能级与光谱—碱金属原子能级的精细结构



对于 $l=0$ 的S态能级没有精细结构分裂：

$$\text{对于 } l \neq 0 \text{ 的态，价电子的自旋量子数 } s = \frac{1}{2}, \text{ 总角动量量子数 } j = l \pm \frac{1}{2},$$

相应的能级将按照j量子数的不同分裂为两个精细结构能级，能量的修正值分别为

$$\Delta E_{ls} = \begin{cases} \frac{\mu c^2 \alpha^4 Z_{eff}^4}{2n^3} \frac{1}{(l+1)(2l+1)} > 0, & j = l + \frac{1}{2} \\ -\frac{\mu c^2 \alpha^4 Z_{eff}^4}{2n^3} \frac{1}{l(2l+1)} < 0, & j = l - \frac{1}{2} \end{cases}$$

能级间的裂距为

$$\delta E_{ls} = \Delta E_{ls}(j = l + \frac{1}{2}) - \Delta E_{ls}(j = l - \frac{1}{2}) = \frac{\mu c^2 \alpha^4 Z_{eff}^4}{2n^3} \frac{1}{l(l+1)}$$

§ 3.4 碱金属原子的能级与光谱—碱金属原子能级的精细结构

以钠原子为例：

