

非金属性增强。在化合物中非金属性最强的是卤素。电负性最强的是惰性气体,但它们几乎不形成化合物。在图 4-21 的周期表中左边是金属,右边是非金属,中间的分野是一条曲折的斜线。图中非金属的元素都罩上了阴影

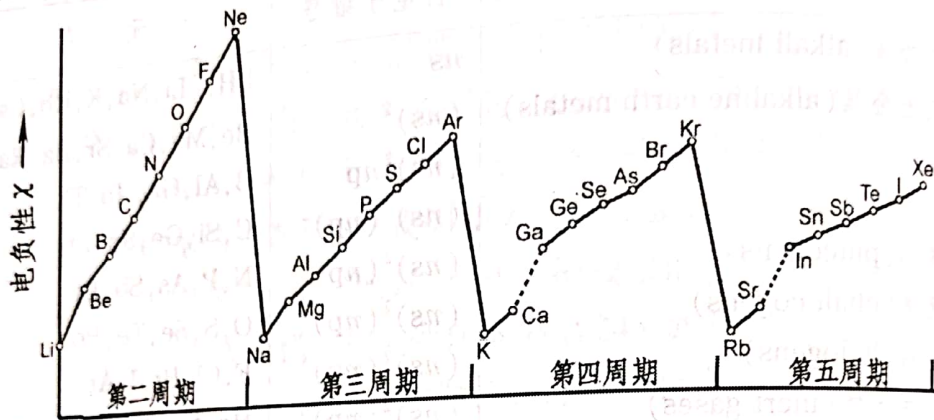


图 4-23 电负性的周期性变化

影,其中液态的阴影较深,气态的更深。

在今天国际上的标准周期表内,所有过渡元素插在 II 族和 III 族中间,并照原来建立周期表的旧例,把原来的八族改称 I A、II A、III A、IV A、V A、VI A、VII A、VIII A 族,把插进来的元素也分成八族,称作 I B、II B、III B、IV B、V B、VI B、VII B、VIII B 族,其中 VIII B 族占了三列。在这个周期表内,镧系元素和锕系元素两个庞大家族各只有一席之地,它们只好被打入另册,在表外列席了。纵观 B 字号的各族,同族元素倒是有性质相似的地方,但横向看去,各族之间实在没有什么周期性可言。

## § 4. 能级的精细结构

### 4.1 自旋与相对论效应对原子能级的影响

前面我们只考虑了原子中的库仑相互作用,这是最主要的相互作用。在这种情况下氢原子能级只与主量子数  $n$  有关,其它原子也只与  $n$ 、 $l$  有关。精密的光谱学研究表明,每个能级实际上都要分裂为两个或三个差距很小的能级。这便是能级的精细结构 (fine structure)。能级的精细结构是由电子自旋与轨道之间磁相互作用引起的,其间还涉及同数量级的相对论效应。严格的量子理论要用狄拉克方程,这是相对论性的电子波动方程,在其中  $1/2$  的电子自旋自动涌现出来。有关这一方程,我们将在第五章 8.2 节有所介绍。不过解此方程的数学过于繁复冗长,在这里我们只引用其中有关能级精细结构问题的结果。逐级取狄拉克方程的低速近似,  $(v/c)^0$  级近似就是薛定谔方程。  $(v/c)^1$  级近似是包含自旋  $\mathbf{s}$  及其在外磁场  $\mathbf{B}$  中磁能



项  $-\boldsymbol{\mu}_s \cdot \boldsymbol{B}$  的泡利方程, 此方程自动给出  $\boldsymbol{\mu}_s = -2\boldsymbol{\mu}_B \boldsymbol{s} / \hbar$  [见第一章(1.133)式] 这一比经典图像大一倍的结果, 然而这是被斯特恩-格拉赫实验所证实了的。 $(v/c)^2$  级近似在哈密顿量里增添三项:

$$\hat{H}'_1 = -\frac{\hat{p}^4}{8m^3c^2}, \quad (4.89)$$

$$\hat{H}'_2 = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{e}{r} \frac{dV(r)}{dr} \hat{\boldsymbol{l}} \cdot \hat{\boldsymbol{s}} \quad (\text{高斯单位制}), \quad (4.90)$$

式中  $V(r)$  是有心势能。

$$\hat{H}'_3 = \frac{Ze^2\pi\hbar^2}{2m^2c^2} \delta^3(\boldsymbol{r}) \quad (\text{高斯单位制}), \quad (4.91)$$

下面对这三项作些说明。

### (1) 动能的相对论修正项

将相对论动能作幂级数展开:

$$\begin{aligned} E_k &= c\sqrt{p^2 + m^2c^2} - mc^2 \approx mc^2 \left( 1 + \frac{p^2}{2m^2c^2} - \frac{p^4}{8m^4c^4} \right) - mc^2 \\ &= \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3c^2}. \end{aligned}$$

$\hat{H}'_1$  相当于上式右端的第二项, 即相对论对经典动能的最低修正项。

### (2) 自旋轨道耦合项

$\hat{H}'_2$  正比于  $\boldsymbol{l} \cdot \boldsymbol{s}$ , 它代表一个电子自旋磁矩与自身轨道磁矩之间的耦合。用经典(包括非量子的相对论)的点粒子模型推算得到的表达式差一个  $1/2$  因子。

### (3) Darwin 项

$\hat{H}'_3$  称为 Darwin 项, 它没有任何经典解释。因为所有角量子数  $l \neq 0$  的波函数在  $r=0$  处都等于 0, 此项只对  $l=0$  能级起作用。

将此三项添加到原来的哈密顿算符  $\hat{H}_0$  中:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}', \quad (4.92)$$

其中

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(r), \quad (4.93)$$

$$\hat{H}' = -\frac{\hat{p}^4}{8m^3c^2} + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{e}{r} \frac{dV(r)}{dr} \hat{\boldsymbol{l}} \cdot \hat{\boldsymbol{s}} + \frac{Ze^2\pi\hbar^2}{2m^2c^2} \delta^3(\boldsymbol{r}). \quad (4.94)$$

与哈密顿算符  $\hat{H}_0$  对易的有  $\hat{l}^2$ 、 $\hat{l}_z$ 、 $\hat{s}^2$  和  $\hat{s}_z$  诸算符, 用它们的共同本征矢可把量子态完整地刻画出来。过去在未考虑自旋时, 我们就是以  $\hat{H}_0$ 、 $\hat{l}^2$ 、 $\hat{l}_z$  的共同本征矢  $|n, l, m\rangle$  来刻画氢原子的量子态的, 其中量子数  $n$ 、 $l$ 、 $m$  分别与上述三个力学量对应。至于能量本征值, 对于氢原子来说  $E = E_n$ , 对量子数  $l$  和  $m$  都简并; 对于碱金属, 由于波函数向原子实内部渗入,  $l$  简并解除:  $E = E_{nl}$ 。只要哈密顿量是球对称的,  $m$  简并性一定保持。考虑自旋



后,为了完整地刻画量子态,我们还得把自旋算符的本征矢添上。两个与自旋有关的算符  $\hat{s}^2$  和  $\hat{s}_z$  是对易的,它们有共同的本征矢  $|s, m_s\rangle$ , 对于电子  $s$  永远等于  $1/2$ , 此量子数可以略去不写, 只写  $m_s$  就够了:  $|m_s\rangle$ , 其中  $m_s = \pm 1/2$ . 将这个本征矢与前面的  $|n, l, m\rangle$  直乘起来, 就得到包含自旋在内的完整本征矢  $|n, l, m_l, m_s\rangle$ , 这里为了强调  $m$  是轨道角动量的磁量子数, 我们把它写成  $m_l$ .

现  $\hat{H}'$  考虑进来, 其中包含  $\hat{l} \cdot \hat{s} = \hat{l}_x \hat{s}_x + \hat{l}_y \hat{s}_y + \hat{l}_z \hat{s}_z$  项。算符  $\hat{l}_z$  和  $\hat{s}_z$  不与此项对易,  $m_l$  和  $m_s$  不再是好的量子数。然而整个原子的角动量一定是守恒的。原子中价电子的总角动量  $\hat{j} = \hat{l} + \hat{s}$  就是整个原子的角动量。因

$$\hat{j}^2 = \hat{l}^2 + \hat{s}^2 + 2\hat{l} \cdot \hat{s}, \quad (4.95)$$

$$\hat{l} \cdot \hat{s} = \frac{1}{2}(\hat{j}^2 - \hat{l}^2 - \hat{s}^2), \quad (4.96)$$

或

可以验证, 它的平方  $\hat{j}^2$  与  $\hat{l}^2$  对易, 而且与整个哈密顿算符  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$  对易。<sup>①</sup> 此外,  $\hat{j}_z = \hat{l}_z + \hat{s}_z$  也与  $\hat{H}$  对易,<sup>②</sup> 所以我们可以用  $\hat{j}^2$  和  $\hat{j}_z$  代替  $\hat{l}_z$  和  $\hat{s}_z$ , 用它们与  $\hat{H}$ 、 $\hat{l}^2$  的共同本征矢  $|n, l, j, m_j\rangle$  来刻画量子态。

#### 4.2 原子态符号

在光谱学中人们通常用小写字母  $l, j, s$  等代表一个电子的角动量量子数, 用大写字母  $L, J, S$  等代表整个原子中电子的总角动量量子数。我们已看到, 对于单电子的轨道角量子数  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$  的能级分别用 s, p, d, f, ... 小写字母表示, 对于整个原子中电子的总轨道角量子数  $L$  取值不同的能级, 则用相应的大写字母表示:

$L =$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	...
	S	P	D	F	G	H	I	K	L	M	N	O	Q	...

由于满壳层或支壳层里电子的角动量为 0, 类氢原子和碱金属原子中单个价电子的角动量就是整个原子内电子的总角动量, 故上述小写字母都可用大写字母代替。

① 附录 A5.4 节指出, 合成角动量  $\hat{\kappa} = \hat{\kappa}_1 + \hat{\kappa}_2$  的平方与  $\kappa_1^2$ 、 $\kappa_2^2$  对易, 故  $\hat{j}^2$  与  $\hat{l}^2$  对易。

因 (4.93) 式  $\hat{j}^2 = \hat{l}^2 + \hat{s}^2 + 2\hat{l} \cdot \hat{s}$ , 我们本已知道  $\hat{l}^2$  与  $\hat{H}_0$  对易, 而自旋算符与所有非自旋算符对易, 以及  $\hat{l} \cdot \hat{s}$  项中的  $\hat{l}_x$ 、 $\hat{l}_y$ 、 $\hat{l}_z$  分别与  $\hat{H}_0$  对易, 故  $\hat{l} \cdot \hat{s}$  也与  $\hat{H}_0$  对易, 于是  $\hat{j}^2$  与  $\hat{H}_0$  对易。

$\hat{j}^2$  与  $\hat{H}'$  对易是显然的: 因  $\hat{l} \cdot \hat{s} = \frac{1}{2}(\hat{j}^2 - \hat{l}^2 - \hat{s}^2)$ ,  $\hat{j}^2$  与右端几项都对易, 故与  $\hat{l} \cdot \hat{s}$  对易。此外  $\hat{j}^2$  与  $\hat{l}^2$  一样, 不涉及对  $r$  求导, 故与  $r$  的函数对易。

② 参见习题 4-9。



若一个原子的总角动量量子数为  $L, J, S, \dots$  (注意: 对于多个电子,  $S$  不一定等于  $1/2$  了), 对于给定的  $L, J$  可以取  $J+S, J+S-1, \dots, |J-S|$  等  $2S+1$  个不同的值。  $J$  简并解除时它就分裂成这么多个能级, 亦即, 给定了  $L$  的能级是  $2S+1$  重态。在光谱学中用下列符号代表一个原子态:

$^{2S+1} \boxed{\text{代表 } L \text{ 态的字母}}_J$

例如  $^2P_{3/2}$  和  $^2P_{1/2}$  分别代表  $L=1, S=1/2$  和  $J$  分别等于  $3/2, 1/2$  的两个态, 左上标 2 表明它们是二重态。图 4-24 里就是用的这类符号来标示原子态的。又如, 在表 4-2 中铀(U)的原子基态为  $^5L_6$ , 它代表  $L=8, S=2, J=6$  的量子态, 这是  $J=10, 9, 8, 7, 6$  五重态里  $J$  最小的一个态。

在光谱学中把上述原子态符号称为光谱项或谱项。

### 4.3 氢原子能级的精细结构

氢原子中电子处于严格的库仑势场中, 能级是  $l$  简并的。在考虑了  $ls$  相互作用后  $l$  简并是否解除? 且看下面的计算结果。

按(4.89)、(4.90)、(4.91)三式计算相应的附加能量, 需要将有关的哈密顿量对量子态  $|n, l, m_l, m_s\rangle$  求平均:

$$E_{nlj}^{(i)} = \langle n, l, m_l, m_s | \hat{H}_i' | n, l, m_l, m_s \rangle \quad (i=1, 2, 3),$$

对于类氢原子  $V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$ , 计算表明:

$$\begin{aligned} E_{nlj}^{\text{相对论}} &= \langle n, l, m_l, m_s | \hat{H}_1' | n, l, m_l, m_s \rangle \\ &= - \langle n, l, m_l, m_s | \frac{\hat{p}^4}{8m^3c^2} | n, l, m_l, m_s \rangle \\ &= - \frac{\hbar^4}{8m^3c^2} \langle n, l, m_l, m_s | \nabla^4 | n, l, m_l, m_s \rangle \\ &= \frac{Z^4 \alpha^2}{n} E_n \left( \frac{1}{l+1/2} - \frac{3}{4n} \right), \end{aligned} \quad (4.97a)$$

$$\begin{aligned} E_{nlj}^{ls} &= \langle n, l, m_l, m_s | \hat{H}_2' | n, l, m_l, m_s \rangle \\ &= \langle n, l, m_l, m_s | \frac{1}{2m^2c^2} \frac{e}{r} \frac{dV(r)}{dr} \hat{l} \cdot \hat{s} | n, l, m_l, m_s \rangle \\ &= \frac{Ze^2}{4m^2c^2} \langle n, l, m_l, m_s | \frac{1}{r^3} (\hat{j}^2 - \hat{l}^2 - \hat{s}^2) | n, l, m_l, m_s \rangle \\ &= - \frac{Z^4 \alpha^2}{n} E_n \frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{l(l+1/2)(l+1)} \quad (l \neq 0), \end{aligned} \quad (4.97b)$$

$$= - \frac{Z^4 \alpha^2}{n} E_n \frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{l(l+1/2)(l+1)} \quad (4.97c)$$

$$E_{nlj}^{ls} = 0 \quad (l=0),$$

$$\begin{aligned} E_{nlj}^{\text{Darwin}} &= \langle n, l, m_l, m_s | \hat{H}_3' | n, l, m_l, m_s \rangle \\ &= \langle n, l, m_l, m_s | \frac{Ze^2 \pi \hbar^2}{2m^2c^2} \delta^3(\mathbf{r}) | n, l, m_l, m_s \rangle \\ &= - \frac{Z^4 \alpha^2}{n} E_n \quad (l=0), \end{aligned} \quad (4.97d)$$



式中

$$\alpha = \frac{e^2}{c\hbar} \approx \frac{1}{137} \quad (4.98)$$

是个无量纲的小参数,称为精细结构常数。

$$E_n = -\frac{m e^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{\alpha^2 m c^2}{2 n^2} \quad (4.99)$$

是氢原子能级。对于  $l \neq 0$  的能级,精细结构能级裂距为

$$\begin{aligned} E_{FS} &= E_{nl}^{\text{相对论}} + E_{nlj}^{ls} \\ &= \frac{Z^4 \alpha^2}{n} E_n \left[ \frac{1}{l+1/2} - \frac{3}{4n} - \frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{2l(l+1/2)(l+1)} \right]. \end{aligned}$$

表面看起来,它既与  $j$  有关,又与  $l$  有关。然而所有  $l \neq 0$  的能级都是二重态,对于给定的  $j$ ,有两个  $l$  值与之对应,即  $l = j \mp 1/2$ ,分别把这两个  $l$  值代入上式,我们都得到同样的结果:

$$E_{FS} = \frac{\alpha^2}{n} E_n \left( \frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right). \quad (4.100)$$

这就是说,类氢原子能级的精细结构分裂只解除了  $j$  简并,不解除  $l$  简并。最后给出  $l=0$  能级的能量变化:

$$E_{FS}(l=0) = E_{nl}^{\text{相对论}} + E_{nlj}^{\text{Darwin}} = \frac{Z^4 \alpha^2}{n} E_n \left( 1 - \frac{3}{4n} \right). \quad (4.101)$$

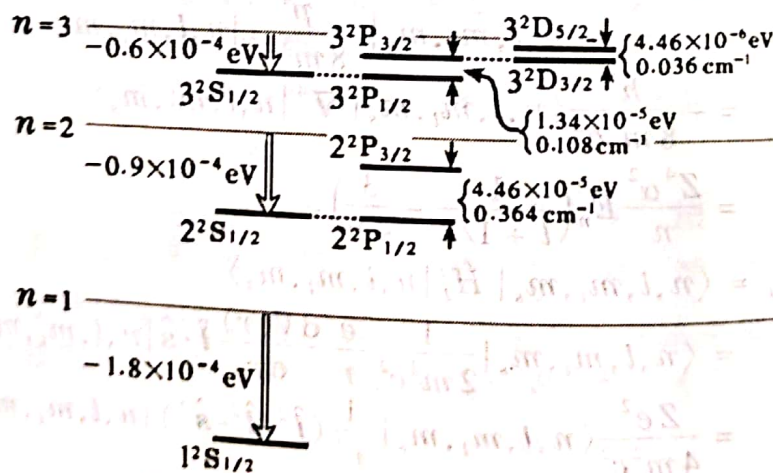


图4-24 氢原子能级的精细结构

图4-24 给出氢原子能级的精细结构分裂情况。可以看出,  $2^2S_{1/2}$  和  $2^2P_{1/2}$  能级一样高,  $3^2S_{1/2}$  和  $3^2P_{1/2}$  能级一样高,  $3^2P_{3/2}$  和  $3^2D_{3/2}$  能级一样高,这就是类氢原子精细结构能级中继续保持  $l$  简并的现象。

#### 4.4 兰姆移位

上述氢原子能级精细结构的公式出台以后,人们很关心实验的测量。氢原子巴耳末线系的第一条谱线代表从  $n=3$  的能级向  $n=2$  的能级跃迁,

