第十二讲

主要内容：

（1）氢原子的精细结构

（2）塞曼效应

氢原子的精细结构

氢原子的精细结构是指我们在氢原子的哈密顿量

$$H=\frac{p^2}{2m}-\frac{\beta}{r}=\frac{p_r^2}{2m}+\frac{L^2}{2mr^2}-\frac{\beta}{r}$$

的基础上增加一些物理上真实的微扰。换句话说，氢原子的哈密顿量忽略了一些物理图景，而这些物理图景对给出氢原子更精细的能级分布是重要的。我们马上就会看到，精细结构哈密顿量导致能级产生微小变化，而这个变化相比于原始的能级$E_0=13.6\,eV$是α^2量级的。在接下来的讨论中，我们就只考虑能级的一阶变化。

第一个必须考虑到的便是相对论效应。一个量纲分析可以给出电子的“速度”值：

$$v\sim\sqrt{\frac{2|E|}{m}}\sim\alpha c$$

因此我们应该考虑动能的下一阶修正，这相对于原始动能是α^2量级的：

$$T=\sqrt{p^2c^2+m^2c^4}-mc^2=\frac{p^2}{2m}-\frac{1}{8}\frac{p^4}{m^3c^2}+\dots$$

我们立刻可以给出微扰哈密顿量：

$$H_1=\frac{-1}{8m^3c^2}p^4$$

但我们非常容易发现氢原子是一个高度简并的系统！如何选取将H_1对角化的“好”基是一个表面上极其困难的问题。我们可以先试着看一看简并空间中的

$$\langle nlm|p^4|nl'm'\rangle$$

（回顾一下，氢原子的能级只依赖于n，因此n相同的态都是简并空间中的元素）是怎样的形式。一个启发性的解决方式是

$$p^2=2m\left(H+\frac{\beta}{r}\right)$$

因此

$$\langle nlm|p^4|nl'm'\rangle=4m^2\left(E_n^2\delta_{ll'}\delta_{mm'}+2\beta E_n\left\langle nlm\left|\frac{1}{r}\right|nl'm'\right\rangle+\beta^2\langle nlm|\frac{1}{r^2}|nl'm'\rangle\text{¿}\right.$$

但是如果我们在坐标表象写出诸如$\langle nlm|\frac{1}{r}|nl'm'\rangle$这样的计算时，我们就会发现角向积分出现了

$$\int Y_{lm}Y_{l'm'}\,d\Omega=\delta_{ll'}\delta_{mm'}$$

因此，我们得到

$$\langle nlm|p^4|nl'm'\rangle=4m^2\left(E_n^2+2\beta E_n\langle nlm|\frac{1}{r}|nlm\rangle+\beta^2\langle nlm|\frac{1}{r^2}|nlm\rangle\right)\delta_{ll'}\delta_{mm'}$$

也就是H_1在每一个简并的本征空间已经自动对角化了！这说明我们原来选取的L^2, L_z共同本征态基就是“好”基。我们也许只能感激上帝，因为但凡微扰哈密顿量的形式H_1不是这样的巧合，我们就必将被埋葬于n^2重简并带来的巨大计算中。

这时，我们便可以代入上次习题中得到的公式，进而给出能量的微扰：

$$E_{nlm}^{(1)}=\langle nlm|H_1|nlm\rangle=\frac{-mc^2}{8}\alpha^4\left(\frac{1}{n^4}-\frac{4a_0}{n^2}\cdot\frac{1}{n^2a_0}+4a_0^2\cdot\frac{1}{n^3a_0\left(l+\frac{1}{2}\right)}\right)$$

$$E_{nlm}^{(1)}=\frac{-mc^2}{8n^4}\alpha^4\left(\frac{4n}{l+\frac{1}{2}}-3\right)=-|E_n|\frac{\alpha^2}{n^2}\left(\frac{n}{l+\frac{1}{2}}-\frac{3}{4}\right)$$

这里我们使用了

$$|E_n|=\frac{-mc^2\alpha^2}{2n^2}$$

请注意，这一微扰仅仅解除了对l不同的简并，没有解除对m的简并——实际上，我们会发现任何球对称的微扰都不能解除m的简并。但是就如同我们上节所说的原因，我们只关心一阶微扰，因此只要我们的基满足一阶的“好”基要求（即H_1被对角化）即可。

另外一个重要的、同阶的效应是所谓自旋-轨道耦合（**Spin-Orbit Coupling**）。我们知道电子是自旋 1/2 的粒子，但是这个体系中在零阶并没有磁场，因此这个自旋形同虚设；但是在相对论的修正下，电子将感受到磁场。为了直观理解这一点，也可以经典地想象在所在电子的参考系中，原子核（即质子）的圆周运动产生了一个磁场。

严格地，我们先考虑经典的运动。如果电子以速度v在原子核产生的电场中运动，那么它会感受到首阶的磁场：

$$\vec{B}=\frac{-1}{c^2}\vec{v}\times\vec{E}=\frac{-1}{c^2}\vec{v}\times\left(\frac{\beta}{er^3}\vec{r}\right)=\frac{\beta}{mec^2r^3}\vec{L}$$

（这里e是电子电量的大小，它是一个正数）这时，必然产生一个附加的能量项，它描述了电子的自旋被这个磁场作用的结果：

$H_1=-\vec{\mu}\cdot\vec{B}$（错误的 ！）

利用电子的旋磁比：

$$\vec{\mu}=\frac{-¿}{2m}\vec{S}$$

其中$g\approx 2$（值得一提，更高级的理论可以计算出$g-2$的近似值，也被称为电子反常磁矩，它的首阶是α量级的）。因此，我们在考虑首阶近似的情况，可以取

$$\vec{\mu}=\frac{-e}{m}\vec{S}$$

这样，我们可以写出

$$H_1=\frac{\beta}{m^2c^2r^3}\vec{L}\cdot\vec{S}\text{（错误的！）}$$

从这一结果我们便能看出为什么这一效应被称为自旋-轨道耦合：电子的自旋角动量和轨道角动量共同体现在这个哈密顿量内。同时，这个纯粹经典推导得到的哈密顿量是厄密的，因此我们稍作修改就可以将其直接推广到量子情形：

$$H_1=\frac{\beta}{m^2c^2r^3}\sum L_i\otimes S_i$$

这里我们引入了张量积记号，这是因为和经典不同，粒子的轨道角动量和自旋角动量处于不同的希尔伯特空间。引入电子的自旋后，氢原子的完整量子态是

$$|nlm\,s_m\rangle=|nlm\rangle\otimes\vee\frac{1}{2},s_m\rangle$$

这些基矢对应的是这一组 CSCO 的共同本征态：

$$H,L_z,L^2,S^2,S_z$$

直到这里，一切都十分美好——除了结果是错误的之外。如果按照这个公式，得到的能级劈裂结果将是实验测量的两倍。为什么会这样？问题来自于上面的这个表达式：

$$H_1=-\vec{\mu}\cdot\vec{B}\text{（错误的！）}$$

如果我们还记得这一点在经典中是如何推出的，我们实际上是由

$$\frac{d\vec{S}}{dt}=\vec{\Gamma}=\vec{\mu}\times\vec{B}$$

这个力矩推出的结论。但是电子的参考系坐标轴方向并不是固定的：它的坐标轴实际上是旋转着的。这一点被称为托马斯进动。因为这和量子效应关系不大，我们已经将具体的推导留在了上一次的习题中。其结论便是电子参考系的坐标轴旋转的（零阶）角速度，我们将会看到它带来了同阶的能量修正：

$$\vec{\omega_T}=\frac{-1}{2}\frac{\vec{L}}{m^2c^2r}\frac{dV(r)}{dr}=\frac{-\beta}{2m^2c^2r^3}\vec{L}$$

这时，我们建立起电子参考系的方程：

$$\left(\frac{d}{dt}\right)_{\text{电子系}}\vec{S}=\vec{\mu}\times\vec{B}$$

而

$$\left(\frac{d}{dt}\right)_{\text{地面系}}\vec{S}=\left(\frac{d}{dt}\right)_{\text{电子系}}\vec{S}+\vec{\omega_T}\times\vec{S}$$

因此正确的地面系表达式是

$$\frac{d\vec{S}}{dt}=\vec{\mu}\times\vec{B}+\vec{\omega_T}\times\vec{S}=\frac{-¿}{2m}\vec{S}\times\frac{\beta}{ec^2r^3}\vec{L}+\left(\frac{-\beta}{2m^2c^2r^3}\vec{L}\right)\times\vec{S}$$

$$¿\frac{g-1}{g}\vec{\mu}\times\vec{B}$$

因此这给出

$$H_1=\frac{-g-1}{g}\vec{\mu}\cdot\vec{B}=\frac{\beta}{2m^2c^2r^3}\vec{L}\cdot\vec{S}$$

这才是正确的自旋-轨道耦合哈密顿量。对应到量子情形，这就是

$$H_1=\frac{\beta}{2m^2c^2r^3}\sum L_i\otimes S_i$$

接下来，我们考察这个哈密顿量带来的微扰。如果明确了所处的不是一个希尔伯特空间，我们就可以进一步重写为

$$H_1=\frac{\beta}{2m^2c^2r^3}\vec{L}\cdot\vec{S}$$

并且认为L,S彼此对易。如何将这个逆天的哈密顿量对角化？一个启发性的写法是

$$\vec{L}\cdot\vec{S}=\frac{\left(\vec{L}+\vec{S}\right)^2-\vec{L}^2-\vec{S}^2}{2}$$

这时，可以发现：这不就是角动量的加法吗？令$J=L+S$，我们只需构造

$$J^2,L^2,S^2$$

的共同本征态，就可以对角化$\vec{L}\cdot\vec{S}$。但是他们三个并不构成 CSCO，我们还需引进另一个可观测量来确定本征态。容易想到我们就取耦合基：取

$$J^2,L^2,S^2,J_z$$

的共同本征态$\left|j,m_j;l,s(¿\frac{1}{2})\right\rangle$。由此立刻可以给出

$$\left\langle j,m_j;l,s\right|H_1\left|j',m_j';l',s\right\rangle=\delta_{jj'}\delta_{m_jm_j'}\delta_{ll'}\cdot\frac{\beta}{2m^2c^2r^3}\cdot\frac{j(j+1)-l(l+1)-\frac{3}{4}}{2}\hbar^2$$

自旋-轨道耦合破解了对m的简并，这使得原有的$|nlm\rangle$不再是“好”基；但是我们发现对于m_j仍然存在简并——简并没有被一阶微扰完全解除。但同样由于我们上节所说的原因，我们只关心一阶微扰，因此只要我们的基满足一阶的“好”基要求（即H_1被对角化）即可。因此，能级的一阶微扰是

$$E^{(1)}_{n,l,j,m_j}=\alpha^4mc^2\frac{j(j+1)-l(l+1)-\frac{3}{4}}{4}a_0^3\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle$$

结合之前我们的计算结果：

$$E^{(1)}_{n,l,j,m_j}=|E_n|\alpha^2\cdot\frac{1}{nl\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)}\cdot\frac{j(j+1)-l(l+1)-\frac{3}{4}}{2}$$

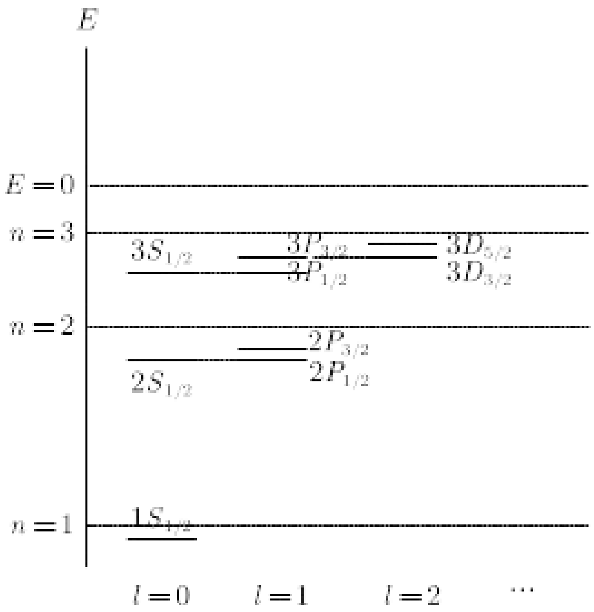
值得一提，$l=0$的时候这一表达式没有意义——直观上它应该是 0（因为$L\cdot S=0$），但是算出来又不是 0。巧合的是，这刚好和正确答案吻合。这和某一个叫做达尔文项的附加修正有关，这一个修正没有明确的物理意义——它是更复杂的理论（即狄拉克的相对论电子理论）的非相对论展开导致的。因为这一项含有$\delta^3(\vec{r})$，所以只有在$l=0$的时候，它才起到作用。

现在，我们可以把这两个部分加起来了。看起来神奇的是，相对论修正（来自于相对论理论）和自旋-轨道耦合（来自于粒子的自旋感受到的磁场）两个完全不同的物理机制具有相同量级的修正贡献；并且它们的修正之和恰好可以写为一个极其简单的形式：

$$E^{(1)}_{n,l,j,m_j}=E_n\alpha^2\left(\frac{-1}{n^2}\left(\frac{n}{l+\frac{1}{2}}-\frac{3}{4}\right)+\frac{1}{nl\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)}\cdot\frac{j(j+1)-l(l+1)-\frac{3}{4}}{2}\right)$$

¿ $$|E_n|\frac{\alpha^2}{n^2}\left(\frac{-n}{j+\frac{1}{2}}+\frac{3}{4}\right)$$

其中最后的一步变形来自于一些无聊的数学计算，注意到$j=l\pm\frac{1}{2}$。最终的结果令人惊讶——这不仅对m_j简并，还对l也简并！这一点似乎蕴含着这一体系背后更神奇的规律。实际上的确如此：在狄拉克的相对论性电子理论中，上面表达式对应着严格能级的α^4阶展开的结果。



氢原子精细结构能级（未按照比例）

最后，我们可能引入一些光谱上的术语：S,P,D,F，……分别代表$l=0,1,2,3,\ldots$。在此基础上，我们加入角标代表j的数值，并在前面标注n值。因为能级对于m_j简并，我们无需m_j；同时，因为电子的自旋总是$1/2$，因此我们也可以不标注s。将所有能级如此表示，便形成了右边的氢原子精细结构能级图。从图中看，比如

$4P_{\frac{3}{2}}$

就代表了$n=4, l=1, j=\frac{3}{2}$的量子态。可以根据公式计算它的能量：

$$E=\frac{-E_0}{n^2}\left(1-\frac{\alpha^2}{n^2}\left(\frac{3}{4}-\frac{n}{j+\frac{1}{2}}\right)\right)=\frac{-13.6\,eV}{16}\left(1+\frac{5\alpha^2}{64}\right)$$

（可以发现，精细结构的扰动总是使得能量下降）同时，也可以确定简并度（即对m_j的$2j+1=4$重简并）。

塞曼效应

塞曼效应（**Zeeman effect**）是指将原子放置在均匀外磁场中，并观察谱线的劈裂。在历史上，正是在所谓反常塞曼效应中人们首先猜想电子具有自旋。

在开始计算之前，我们必须提及我们计算的背景。当我们施加一个外磁场B_e时，我们必须将其大小和我们在前面所提及精细结构所带来的内磁场B_i比较：

$$B_i \sim \frac{\beta}{e c^2 r^3} \vec{L} \sim \frac{m^3 c^2 \alpha^4}{e\hbar} \sim 10^1 T$$

如果$B_e \ll B_i$，那么我们可以认为外磁场对应的哈密顿量是在自旋-轨道耦合基础上的微扰（也就是说精细结构已经将简并解除之后的微扰）；而如果相反，我们必须在构造外磁场B_e对应的哈密顿量的本征态的基础上，再考虑自旋-轨道耦合带来的非简并微扰。最后，如果二者大小相近，我们就需要找到自旋-轨道哈密顿量和外磁场哈密顿量总和的本征态。一般来说这个问题就变得极其复杂，我们因而无法一般地求解，只能对比较小的本征空间手动计算。

接下来，我们首先考虑外磁场的哈密顿量的形式。在自旋空间的部分是显然的：

$$H_{e,s} = \frac{--e}{mc} \vec{S} \cdot \vec{B} = \frac{e}{mc} B S_z$$

这里假设磁场B沿着z方向。而在坐标空间，我们引用之前得到的磁场中粒子的哈密顿量：

$$H_{e,r} = \frac{(p+eA)^2}{2m} - \frac{p^2}{2m}$$

$$A = \frac{B}{2}(-y e_x + x e_y)$$

我们试着化简：

$$(p+eA)^2 = p^2 + 2eA \cdot p + [p_i, e A_i] + e^2 A^2$$

但是

$$[p_i, e A_i] = e \frac{\hbar}{i} \partial_i A_i = \frac{e\hbar}{i} \nabla \cdot A = 0$$

和

$$A \cdot p = \frac{B}{2}(-y p_x + x p_y) = \frac{B}{2} L_z$$

因此

$$H_{e,r} = \frac{eB}{2m} L_z + \frac{e^2 B^2}{8m}(x^2 + y^2)$$

但是作为微扰B，我们一般总是舍弃第二项——它被称为非线性（或二次）塞曼效应。实际上，这一项和原子的抗磁性相关。

这样，我们写出了完整的哈密顿量：

$$H=H_0+H_{LS}+H_e$$

其中

$$H_0=\frac{p^2}{2m}-\frac{\beta}{r},H_{LS}=\frac{\beta}{2m^2c^2r^3}\vec{L}\cdot\vec{S},H_e=\frac{eB}{2m}\left(L_z+2S_z\right)$$

接下来，我们进行讨论。

情况 **1**：$H_e\ll H_{LS}$。这也被称为弱场塞曼效应。这时，我们以精细结构为主要，取“好”基为

$$\left|(n),j,m_j;l,s\right\rangle$$

我们一般略写n，因为不同n之间能级本身就不同，在首阶微扰下不会互相影响。这些基矢对应的能级对m_j和l存在简并。

如何对角化H_e？我们可以首先举一个例子。对$j=\frac{1}{2}$的态，存在简并$S_{1/2}$和$P_{1/2}$。我们需要的本征态是在这个 4 维本征空间（$S_{1/2}$对应空间维度为 2，$P_{1/2}$对应空间维度为 2）内的线性组合，使得$L_z+2S_z=J_z+S_z$对角化。我们先取出基矢：

$$|1\rangle\equiv\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2};l=0,s=\frac{1}{2}\right\rangle=|l=0,m_l=0\rangle¿$$

$$|2\rangle\equiv\left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2};l=0,s=\frac{1}{2}\right\rangle=|l=0,m_l=0\rangle¿$$

$$|3\rangle\equiv\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2};l=1,s=\frac{1}{2}\right\rangle=-\sqrt{\frac{2}{3}}|l=1,m_l=0\rangle¿$$

$$|4\rangle\equiv\left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2};l=1,s=\frac{1}{2}\right\rangle=\sqrt{\frac{2}{3}}|l=1,m_l=0\rangle¿$$

从这些我们很容易看出：上面四个态都是J_z的本征态；$|1\rangle,|2\rangle$是S_z的本征态；$|3\rangle,|4\rangle$不是S_z的本征态。但是尽管如此，我们依然发现

$$\left\langle i\left|S_z\right|k\right\rangle=0,\text{如果}i\neq k$$

（你可以几乎不需任何计算就验证这一点）。因此，S_z在我们的本征空间内就直接是对角化的。

仔细观察，我们可以发现这件事情发生的原因——S_z和L^2,J_z都是对易的，因此如果

$$L^2|\psi\rangle=l(l+1)\hbar^2|\psi\rangle,J_z|\psi\rangle=m_j\hbar|\psi\rangle$$

那么

$$L^2S_z|\psi\rangle=l(l+1)\hbar^2S_z|\psi\rangle,J_zS_z|\psi\rangle=m_j\hbar S_z|\psi\rangle$$

也就是$S_z \vee \psi \rangle$保持了$|\psi\rangle$的本征值。同时，对于不同的i,k，¿$i\rangle$和¿$k\rangle$具有不同的L^2, J_z本征值，因此$|i\rangle$和$S_z \vee k\rangle$一定正交。

请注意，这一思想很有用：假设我们目前的简并空间内部的基矢可以被一组对易的可观测量$A, B, C, \ldots$区分（即每一个基矢都是他们的公共本征态，且本征值不全相同），那么如果待对角化微扰哈密顿量H_x和$A, B, C, \ldots$全部对易，那么我们就可以断言H_x在我们的简并空间内部是对角的。我们管A, B, C这样的区分简并空间基矢并且和H_x对易的算符称为**“好”**算符，因为它的本征基矢就是**“好”**基中的元素。“好“算符的本征值也被称为**”**好**“**量子数。

让我们再回到原始的问题。基矢$|j, m_j; l, s\rangle$的本征值对于m_j, l简并，对应着L^2, J_z的共同本征态。但是待对角化哈密顿量$H_e = \frac{eB}{2m}(J_z + S_z)$同时和$L^2, J_z$对易，因此$L^2, J_z$是“好“算符，也就是：

H_e在原始基矢$|j, m_j; l, s\rangle$下面就已经是对角化的！

这样，我们就只需要计算对角的矩阵元

$$\langle j, m_j; l, s | H_e | j, m_j; l, s \rangle = \frac{eB}{2m}\left(m_j \hbar + \langle j, m_j; l, s | S_z | j, m_j; l, s \rangle\right)$$

有几个方法可以计算这个表达式。我们会把比较有意思的放在习题中再介绍。在这里，我们考虑剥蒜的方式。在角动量的加法，我们已经提及

$$\left| j, m_j; l = j - \frac{1}{2}, s = \frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{j + m_j}{2j}} \left| l = j - \frac{1}{2}, m_j - \frac{1}{2} \right\rangle ¿$$

和

$$\left| j, m_j; l = j + \frac{1}{2}, s = \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$¿ - \sqrt{\frac{j + 1 - m_j}{2j + 2}} \left| l = j + \frac{1}{2}, m_j - \frac{1}{2} \right\rangle ¿$$

因此，立刻可以求出

$$\langle j, m_j; l, s | S_z | j, m_j; l, s \rangle = \frac{\hbar}{2} \cdot \begin{cases} \frac{m_j}{j}, l = j - \frac{1}{2} \\ \frac{-m_j}{j+1}, l = j + \frac{1}{2} \end{cases} = \pm \frac{\hbar}{2} \cdot \frac{1}{l + \frac{1}{2}} m_j$$

其中$+$¿代表$j > l$，$-$¿代表$l > j$。因此，可以求出能级劈裂：

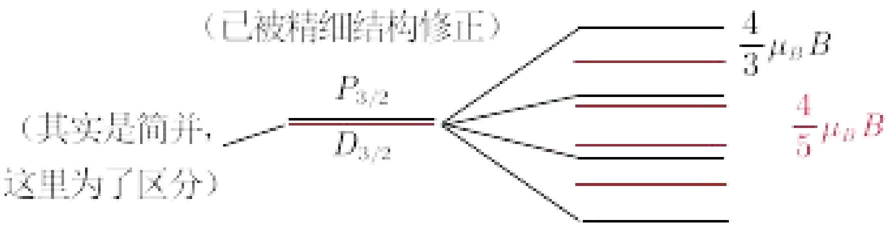
$$\Delta E_{j, m_j, l, s} = \mu_B B g_J m_j$$

其中$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$具有磁矩的量纲，称为玻尔磁子。而

$$g_J=1\pm\frac{1}{2l+1}=1+\frac{j(j+1)-l(l+1)+s(s+1)}{2j(j+1)}\left(s=\frac{1}{2}\right)$$

被称为朗德因子。注意这里的等式不仅仅是数学上的一个等价变形，而且还蕴含着深刻的物理意义，我们会在习题中提及。

这类塞曼效应的能级劈裂形式可以由下图（以$P_{3/2}$的劈裂为例）看出。



接下来，我们讨论另外一个可以求解的情况，即外磁场远强于内磁场。

情况 **2**：$H_e \gg H_{LS}$。这也被称为强场塞曼效应。这时，我们以外磁场哈密顿量为主要：

$$H_e=\frac{eB}{2m}(L_z+2S_z)$$

可以看出这恰好对于我们原先的非耦合基——“好”基是

$$|(n),l,m_l;s,m_s\rangle$$

这对应的相对于氢原子原始能级（不包括精细结构）的修正是

$$\Delta E^{(e)}_{l,m_l,s,m_s}=\mu_B B(m_l+2m_s)$$

（这里e代表外场）可以看出，能量对l保持简并，此外还对¿$l,m_l;s,\frac{1}{2}\rangle$和¿$l,m_l+2;s,-\frac{1}{2}\rangle$简并。这时，我们将精细结构作为微扰引入：

$$H_{LS}=\frac{\beta}{2m^2c^2r^3}\vec{L}\cdot\vec{S}$$

因为这个哈密顿量在简并空间内部和L^2对易，因此L^2还是“好“算符。我们进一步只需考察$\left\{\left|l,m_l;s,\frac{1}{2}\right\rangle,\vee l,m_l+2;s,-\frac{1}{2}\rangle\right\}$的二维简并空间。在这一空间中，我们可以写出

$$\vec{L}\cdot\vec{S}=L_zS_z+\frac{1}{2}¿$$

因此，我们可以发现简并的¿$l,m_l;s,\frac{1}{2}\rangle$和¿$l,m_l+2;s,-\frac{1}{2}\rangle$实际上并不会使得$\vec{L}\cdot\vec{S}$不对角。因此我们只需计算

$$\langle l,m_l;s,m_s|H_{LS}|l,m_l;s,m_s\rangle=\frac{\beta}{2m^2c^2}\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle m_s m_l \hbar^2=\frac{mc^2\alpha^4}{2n^3l(l+1)\left(l+\frac{1}{2}\right)}m_s m_l$$

总的精细结构修正是（加上相对论修正）

$$\Delta E^{(fs)}_{n,l,m_l,s,m_s}=mc^2\frac{\alpha^4}{2n^3}\left(\frac{-1}{l+\frac{1}{2}}+\frac{1}{l(l+1)\left(l+\frac{1}{2}\right)}m_s m_l+\frac{3}{4n}\right)$$

（其中，$l=0$的时候，我们必须用原来的精细结构的公式。这会给出括号中第 2 项的正确数值是 1）

此时，氢原子的能级就成为了

$$H=\frac{-mc^2\alpha^2}{2n^2}+\Delta E^{(e)}_{l,m_l,s,m_s}+\Delta E^{(fs)}_{n,l,m_l,s,m_s}$$

讨论了这两个情况之后，在剩余的情况（即H_{LS}和H_e大小相近）中，我们必须在¿$n,l,m_l,s,m_s\rangle$的非耦合基下面考虑一个整体的微扰：

$$H'=H_{LS}+H_e=\frac{\beta}{2m^2c^2r^3}\vec{L}\cdot\vec{S}+\frac{eB}{2m}(L_z+2S_z)$$

可以发现，L^2仍然是“好”算符，因此我们可以用$\left|m_l,m_s\right\rangle$标记剩下的简并空间的基矢，同时把$\frac{1}{r^3}$替换为在$n,l$状态下的期待值$\frac{1}{n^3a_0l(l+1)\left(l+\frac{1}{2}\right)}$。同时，$H_e$的后者自动对角化，因此我们只需在这个基下写出矩阵元

$$\left\langle m_l',m_s'\right|\vec{L}\cdot\vec{S}\left|m_l,m_s\right\rangle$$

这个矩阵依然没有那么恐怖，因为

$$\vec{L}\cdot\vec{S}=L_zS_z+\frac{1}{2}¿$$

所以它是稀疏的，即大部分矩阵元都是零。我们在此不再继续计算，而是将它留为习题。

最后，我们做一个总结。回顾整个求解的过程，我们可以列出如下的表格。请参考这一表格并重新回顾我们的推导。

类型	弱场	强场
基本哈密顿量	$H=\frac{p^2}{2m}-\frac{1}{8m^3c^2}p^4-\frac{\beta}{r}$ 注意，相对论修正的哈密顿量不一定很强，但是它和L、S的每个分量都对易，因此总是对角化的，和我们的问题无关。	
主导哈密顿量	$H_{LS}=\frac{\beta}{2m^2c^2r^3}\vec{L}\cdot\vec{S}$	$H_e=\frac{eB}{2m}(L_z+2S_z)$
次要哈密顿量	H_e	H_{LS}
“好”算符	L^2,S^2,J^2,J_z	L^2,S^2,L_z,S_z
“好”基	¿$(n),j,m_j,l,s\rangle$	$\left\|(n),l,m_l,s,m_s\right\rangle$

对哪些量子数简并	m_j, l（其中l是因为精细结构的“巧合”简并）	$l, \left(m_l, \frac{1}{2}\right)$和$\left(m_l+1, -\frac{1}{2}\right)$
特点	H_e自动对角化，因为和“好算符J_z对易	H_{LS}基本自动对角化，因为和L^2对易
计算	只需计算H_e在单个态的期待值	只需计算H_{LS}在$\left\|m_l, m_s=\frac{1}{2}\right\rangle$和$\left\|m_l+1, m_s=\frac{-1}{2}\right\rangle$下的$2\times2$矩阵（之后发现也是对角的）

练习题 *12*

1. 真的不是厄密的吗？

如果大家还在看格里菲斯的第二版，则会发现他有一个习题阐述了p^4的非厄密性：

¿$n00$⟩态的波函数在原点有着渐进行为$\psi_{n00}\sim\frac{1}{\sqrt{\pi}(n\,a_0)^{\frac{3}{2}}}e^{\frac{-r}{n a_0}}$。

利用分部积分并注意到$r=0$的边界项非零，验证$\langle\psi_{n00}|p^4|\psi_{m00}\rangle=\frac{8\hbar^4(n-m)}{a_0^4(nm)^{5/2}}+\langle p^4\psi_{n00}\vee\psi_{m00}\rangle$，因此$p^4$对于$l=0$的态不是厄米算符。你可以注意到对不依赖$\theta,\phi$的态$\psi_{n00}$，我们可以写$p^2=\frac{-\hbar^2}{r^2}\frac{d}{dr}(r^2\frac{d}{dr})$。

容易看出，“p^4对于$l=0$的态不是厄米算符”这一陈述和我们的前面建立起来的观点不大一致——一个算符要么一直是厄密的，要么一直不是。但我们知道p^2是厄密的，因此p^4一定是厄密的。看起来，这会是我们长久以来数学上的不严谨带来的报复——出现不自洽了。

但是所幸的是，网上有几位帮助填补这个“漏洞”的网友。请根据他们的思路解决这一危机：用⟨$\vec{x}\vee p=\frac{\hbar}{i}\nabla$⟨$\vec{x}\vee$¿作为你的表达式，并注意

$$\nabla^2\frac{1}{r}=-4\pi\delta^3(\vec{r})$$

由此试着通过直接积分验证

$\langle\psi_{n00}|p^4|\psi_{m00}\rangle=\langle p^4\psi_{n00}|\psi_{m00}\rangle$

格里菲斯给出的论证是错误的，因为如果直接把$\frac{1}{r}$代入$\nabla^2=\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}(r^2\frac{d}{dr})$，则会得到$\nabla^2\frac{1}{r}=0$，而这一点我们知道是明确地错误的。

提示：你可以先仿照格里菲斯原有的思路进行，之后再看看狄拉克函数出现在哪里。

注：其实格里菲斯所阐述的“$\psi_{n00}\sim\frac{1}{\sqrt{\pi}(n\,a_0)^{\frac{3}{2}}}e^{\frac{-r}{na_0}}$”也是一个误解：参见我们第 9 讲习题对氢原子波函数特殊情况的分析，就可以发现渐进行为应该是正比于$1-\frac{r}{a_0}$而非

$1-\frac{r}{na_0}$。

答案：计算

$$\langle\vec{x}|p^4|m00\rangle=\hbar^4\nabla^2\left(\nabla^2\psi_{m00}\right)$$

不失一般性，先取

$$\psi_{m00}=e^{\frac{-r}{ma_0}}$$

计算，可以发现

$$\nabla^2\psi_{m00}=\nabla\cdot\left(\frac{-e^{\frac{-r}{ma_0}}}{ma_0}\frac{\vec{r}}{r}\right)=\frac{-1}{ma_0}\left(\frac{2}{r}-\frac{1}{ma_0}\right)e^{\frac{-r}{ma_0}}$$

这人畜无害，但再求一次拉普拉斯便必须小心：

$$\nabla^2\left(\nabla^2\psi_{m00}\right)=\frac{-1}{ma_0}\nabla\cdot\left(\left(\frac{-2}{r^2}-\frac{2}{ma_0r}+\frac{1}{m^2a_0^2}\right)e^{\frac{-r}{ma_0}}\frac{\vec{r}}{r}\right)$$

$$¿-\frac{1}{ma_0}\left(-8\pi\delta^3(\vec{r})+e^{\frac{-r}{ma_0}}\left(\frac{4}{m^2a_0^2r}-\frac{1}{m^3a_0^3}\right)\right)$$

积分给出

$$\int\psi_{n00}(r)\nabla^4\psi_{m00}d^3\vec{r}=\frac{8\pi}{ma_0}-\frac{8\pi}{a_0}\frac{n^2(2m+n)}{m(m+n)^3}=\frac{8\pi}{a_0}\frac{m^2+3mn+n^2}{(m+n)^3}$$

这显然是对称的，得证。

2. 朗德因子与量子投影定理。

我们在讲义中提及了这样的事实：

$$\langle j,m_j;l,s|S_z|j,m_j;l,s\rangle=(g_J-1)m_j\hbar$$

其中

$$g_J-1=\frac{j(j+1)-l(l+1)+s(s+1)}{2j(j+1)}$$

称为朗德因子。在讲义里，我们通过暴力展开$|j,m_j\rangle$态得到了这个结果。接下来，我们来更加美观地论证这件事。

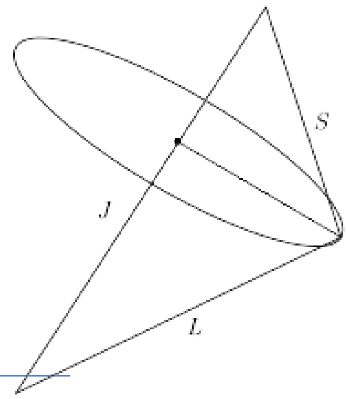
量子投影定理是指如下的事实：对于若干角动量本征态¿$\alpha;j,m\rangle$（其中α代表和角动量无关的量子数）和任意一个旋转不变矢量算符v，我们有

$$\langle \alpha';j,m'|\vec{v}|\alpha;j,m\rangle=\frac{\langle \alpha';j,m|\vec{v}\cdot\vec{J}|\alpha;j,m\rangle}{j(j+1)\hbar^2}\cdot\langle \alpha';j,m'|\vec{J}|\alpha;j,m\rangle$$

请注意，第二个矩阵元就是两边都是m——这没打错。为何此定理称为“投影”定理？我们可以引用格里菲斯书上的一段纯粹经典的叙述（显然，这段叙述并没有证明这个定理的正确性）：

遗憾的是，我们并不能立刻知道 $\vec{S}$ 的期待值。但是我们可以用下面的方法得到它：总的角动量$J=L+S$为定值；L和S迅速绕该固定的矢量做进动。特别地，S的（时间）平均值恰好是它沿J的投影：

$$\overrightarrow{S_{ave}}=\frac{(\vec{S}\cdot\vec{J})}{J^2}\vec{J}$$



可以看到，如果把上面的经典表达进行一个“量子化”，那么就得到了我们的定理。这就是这一定理被称为“投影定理”的原因。

（1）证明利用量子投影定理，可以得到朗德因子。

（2）证明量子投影定理。如果你阅读了【附录 3】，那么你应该已经知道如何用球张量证明；但是我们这里给出一种奇技淫巧的证明方式。利用v的旋转不变性质，证明

$$[J^2,[J^2,\vec{v}]]=(2i\hbar)^2\left((\vec{v}\cdot\vec{J})\vec{J}-\frac{1}{2}(J^2\vec{v}+\vec{v}J^2)\right)$$

并由此证明量子投影定理。

答案：（1）我们在定理中取J^2,J_z的共同本征态作为角动量本征态$|j,m\rangle$，并考虑$m'=m$的情形。代入立刻给出

$$\langle l,s;j,m_j|\vec{S}|l,s;j,m_j\rangle=\frac{\langle l,s;j,m_j|\vec{S}\cdot\vec{J}|l,s;j,m_j\rangle}{j(j+1)\hbar^2}\cdot\langle j,m_j|\vec{J}|j,m_j\rangle$$

我们唯一需要计算的是

$$\langle l,s;j,m_j|\vec{S}\cdot\vec{J}|l,s;j,m_j\rangle=\left\langle l,s;j,m_j\left|\frac{\vec{J}^2-(\vec{J}-\vec{S})^2+\vec{S}^2}{2}\right|l,s;j,m_j\right\rangle=\left\langle l,s;j,m_j\left|\frac{\vec{J}^2-\vec{L}^2+\vec{S}^2}{2}\right|l,s;j,m_j\right\rangle=j($$

（注意这里利用了$\vec{S}\cdot\vec{J}=\vec{J}\cdot\vec{S}$，你需要证明这一点）再利用

$$\langle j,m_j|\vec{J}|j,m_j\rangle=m_j\hbar$$

（用$J_\pm$表示J_x,J_y）就可以完成证明。

（2）首先计算

$$\left[J^2,v_i\right]=\left[J_jJ_j,v_i\right]=i\hbar\left(\epsilon_{jik}v_kJ_j+\epsilon_{jik}J_jv_k\right)$$

注意这依然是一个旋转不变矢量算符。因此套用这个公式

$$\left[J^2,\left[J^2,v_i\right]\right]=i\hbar\left(\epsilon_{jik}\epsilon_{kln}i\hbar\left(J_j\left(v_lJ_n+J_nv_l\right)+\left(v_lJ_n+J_nv_l\right)J_j\right)\right)$$

¿$\left(i\hbar\right)^2\left(J_j\left(v_jJ_i+J_iv_j-v_iJ_j-J_jv_i\right)+\left(v_jJ_i+J_iv_j-v_iJ_j-J_jv_i\right)J_j\right)$

¿$\left(i\hbar\right)^2\left(i\hbar\epsilon_{jik}J_kv_j+v_j\cdot i\hbar\epsilon_{ijk}J_k+2\left(\vec{J}\cdot\vec{v}\right)J_i+2J_i\left(\vec{J}\cdot\vec{v}\right)-2J_jv_iJ_j-J^2v_i-v_iJ^2\right)$

注意$\vec{J}\cdot\vec{v}=\vec{v}\cdot\vec{J}$是旋转不变标量算符，因此和$J_i$对易。同时，

$$\left[J_j,v_i\right]J_j=i\hbar\epsilon_{jik}v_kJ_j$$

$$J_j\left[v_i,J_j\right]=i\hbar\epsilon_{ijk}J_jv_k$$

计算

$$\left[J_j,v_i\right]J_j+J_j\left[v_i,J_j\right]=i\hbar\epsilon_{ijk}\left(J_jv_k-v_kJ_j\right)$$

也就是

$$2J_jv_iJ_j=J^2v_i+v_iJ^2+i\hbar\epsilon_{ijk}\left(J_jv_k-v_kJ_j\right)$$

代入并化简，即

$$\left[J^2,\left[J^2,v_i\right]\right]=\left(2i\hbar\right)^2\left(\left(\vec{J}\cdot\vec{v}\right)J_i-\frac{1}{2}\left(J^2v_i+v_iJ^2\right)\right)$$

证明完毕。接下来，注意到

$$\left\langle\alpha';j,m'\right|\left[J^2,\left[J^2,\vec{v}\right]\right]\left|\alpha;j,m\right\rangle=\left\langle\alpha';j,m'\right|J^2\left[J^2,\vec{v}\right]-\left[J^2,\vec{v}\right]J^2\left|\alpha;j,m\right\rangle=0$$

这是因为左右同为本征值J^2的本征态。但是

$$\left\langle\alpha';j,m'\right|\left(2i\hbar\right)^2\left(\left(\vec{J}\cdot\vec{v}\right)\vec{J}-\frac{1}{2}\left(J^2\vec{v}+\vec{v}J^2\right)\right)\left|\alpha;j,m\right\rangle$$

¿$\left(2i\hbar\right)^2\left(\left\langle\alpha';j,m'\right|\left(\vec{J}\cdot\vec{v}\right)\vec{J}\left|\alpha;j,m\right\rangle-\frac{1}{2}j\left(j+1\right)\hbar^2\cdot2\left\langle\alpha';j,m'\right|\vec{v}\left|\alpha;j,m\right\rangle\right)$

因此

$$\left\langle\alpha';j,m'\right|\vec{v}\left|\alpha;j,m\right\rangle=\frac{\left\langle\alpha';j,m'\right|\left(\vec{J}\cdot\vec{v}\right)\vec{J}\left|\alpha;j,m\right\rangle}{j\left(j+1\right)\hbar^2}$$

这时，我们还可以注意到矢量算符$\vec{J}$作用在$\left|\alpha;j,m\right\rangle$上只会得到至多$\left|\alpha;j,m+1\right\rangle,\left|\alpha;j,m\right\rangle,\left|\alpha;j,m-1\right\rangle$这三个态，因此我们可以插入单位算符，并只留下这三项：

$$\langle\alpha';j,m'|(\vec{J}\cdot\vec{v})\vec{J}|\alpha;j,m\rangle=\sum_{m_1}\langle\alpha';j,m'|\vec{J}\cdot\vec{v}|\alpha;j,m_1\rangle\langle\alpha;j,m_1|\vec{J}|\alpha;j,m\rangle$$

但是我们又注意到$\vec{J}\cdot\vec{v}$是一个标量算符，因此和J_z对易。进而它对应的矩阵元只在$m_1=m$的时候非零。因此我们最后化简得到

$$\langle\alpha';j,m'|\vec{v}|\alpha;j,m\rangle=\frac{\langle\alpha';j,m'|\vec{J}\cdot\vec{v}|\alpha;j,m'\rangle\langle\alpha;j,m'|\vec{J}|\alpha;j,m\rangle}{j(j+1)\hbar^2}$$

完成了定理的证明。

3.抗磁性。

对氢原子基态求解我们抛弃的微扰

$$H_{quad}=\frac{e^2B^2}{8m}(x^2+y^2)$$

造成的能级一阶修正。据此估算氢原子的磁极化率χ，使用

$$\Delta E=\frac{-1}{2\mu_0}\chi B^2$$

（注意这里χ的量纲是m^3）实验测量值是

$$n\chi=-1.64\times10^{-10}$$

$$n=\frac{p}{k_BT}=2.50\times10^{25}m^{-3}$$

你的结果和实验在量级上接近吗？

提示：你需要用到唯一关于基态的性质是它正比于$e^{\frac{-r}{a_0}}$。

答案：这没有任何计算量，注意到各向同性和径向依赖$e^{\frac{-r}{a_0}}$即可

$$\Delta E=\frac{e^2B^2}{8m}\cdot\frac{2}{3}\left(\frac{a_0}{2}\right)^2\cdot\frac{\Gamma(5)}{\Gamma(3)}=\frac{e^2a_0^2}{4m}B^2$$

因此

$$\chi=\frac{-\mu_0e^2a_0^2}{2m}=-4.9\times10^{-35}m^3$$

结果好像核试验不太接近，但是至少量级是对的。

复杂练习

1. 手动塞曼效应。

就像我们讲义中所提及的那样，当外磁场的大小恰好和精细结构带来的磁场大小相近的时候，我们不得不手动求解整体微扰哈密顿量的对角化：

$$H_1=\frac{-1}{8m^3c^2}p^4+\frac{\beta}{2m^2c^2r^3}\vec{L}\cdot\vec{S}+\frac{eB}{2m}\left(L_z+2S_z\right)$$

而开始的工作基矢是

$$\left|n;l,m_l;s=\frac{1}{2},m_s\right\rangle$$

对不同的l,m_l,m_s，它们全部简并。在本题里，我们只考虑$n=3$这个 18 维简并空间。如果不考虑任何简化，我们需要计算 324 个矩阵元

$$\left\langle n;l',m_l';s,m_s'\right|H_1\left|n;l,m_l;s,m_s\right\rangle$$

（当然，利用H_1的厄密性，可以将 324 个矩阵元计算减少到 171 个）

（1）验证微扰哈密顿量和L^2对易，也就是说L^2是“好”算符。因此我们只需要考虑相同l带来的简并空间内的矩阵元，其他矩阵元必定是 0。这导致需要计算矩阵元的个数变为 79 个。请你论证此时我们可以在哈密顿量里做替换

$$\frac{-1}{8m^3c^2}p^4=\frac{-mc^2}{2}\frac{\alpha^4}{n^3}\left(\frac{1}{l+\frac{1}{2}}-\frac{3}{4n}\right)$$

$$\frac{\beta}{2m^2c^2r^3}\vec{L}\cdot\vec{S}=\frac{mc^2\alpha^4}{2n^3l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)\hbar^2}\vec{L}\cdot\vec{S}$$

从此之后我们便可以略写n，只关心角向的部分。同时，我们做一些简写：$\beta=\frac{mc^2}{2}\frac{\alpha^4}{n^3},\gamma=\mu_B B$，可以最后给出

$$H_1=-\beta\left(\frac{1}{l+\frac{1}{2}}-\frac{3}{4n}\right)+\frac{\beta}{l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)}\frac{\vec{L}\cdot\vec{S}}{\hbar^2}+\gamma\frac{L_z+2S_z}{\hbar}$$

注意：对于$l=0$的态，中间那一项$\frac{\beta}{l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)}\frac{\vec{L}\cdot\vec{S}}{\hbar^2}$的正确值是$\beta$。这一点我们在讲义中提及了。

接下来，有两种可能的方式处理。

方式 **1**：我们保持上述态作为基矢。在这组基下，L_z+2S_z是自动对角化的；但是$\vec{L}\cdot\vec{S}$则不是。我们唯一的目标是计算

$$\left\langle l,m_l';s,m_s'\right|\vec{L}\cdot\vec{S}\left|l,m_l;s,m_s\right\rangle$$

（2）按照这一思路，自己规定基矢的顺序，写出微扰矩阵，并求解所有本征值，以确

定$n=3$的 18 个能级的简并微扰。

提示：根据我们对l的讨论，矩阵应该是块对角的，即分为2×2和6×6的部分。别忘记采用我们的简记记号。

方式 **2**：我们采用耦合基

$$\left|j,m_j;l,s=\frac{1}{2}\right\rangle$$

作为新的基矢。

（3）我们依然在l是定值的简并空间内工作。同样，规定基矢的顺序，并求解所有 18 个能级的简并微扰。比较方式 1 和方式 2 的计算量，并由此决定你以后用哪种方法计算。

注：如果你在方式 1 中进行了计算，你应该已经发现哈密顿量即使是在l相同的简并空间内部依然是块对角的。方式 2 相当于给出了一个解释。

请注意，无论哪种方式，你应该得到一样的结果。

（4）验证你的结果在弱场和强场近似下趋于对应的近似解（即在我们讲义中得到的）。具体地，对于弱场，你的结果应该是

$$\Delta E=\beta\left(\frac{-1}{j+\frac{1}{2}}+\frac{3}{4n}\right)+\gamma g_J m_j$$

（你需要取不同的j,m_j值，并验证得到的 18 个ΔE和你前面求得的一致）

而对于强场，你的结果应该是

$$\Delta E=\gamma\left(m_l+2m_s\right)+\beta\left(\frac{-1}{l+\frac{1}{2}}+\frac{1}{l\left(l+1\right)\left(l+\frac{1}{2}\right)}m_s m_l+\frac{3}{4n}\right)$$

（你需要取不同的m_l,m_s,l值，并验证得到的 18 个ΔE和你前面求得的一致）

答案：

声明：本题答案写作比较间断，我的精神状态也不太好。因此可能出现前后不一致，敬请指出。

（1）我们可以考虑

$$\left\langle n;l,m_l';s,m_s'\left|\frac{-1}{8m^3c^2}p^4\right|n;l,m_l;s,m_s\right\rangle$$

仿照我们之前所做的推导，可以得到这就是

$$\frac{-mc^2}{2}\frac{\alpha^4}{n^4}\left(\frac{n}{l+\frac{1}{2}}-\frac{3}{4}\right)\delta_{m_l'm_l}\delta_{m_s'm_s}$$

同样地，对

$$\left\langle n;l,m_l';s,m_s'\left|\frac{\beta}{2m^2c^2r^3}\vec{L}\cdot\vec{S}\right|n;l,m_l;s,m_s\right\rangle$$

可以想象如果在“坐标⊗自旋”这个表象写出，那么积分可以写为

$$\sum_i\int\psi_{nlm_l'}(\vec{r})^{¿}\frac{\beta}{2m^2c^2r^3}L_i\psi_{nlm_l}(\vec{r})\,d^3\vec{r}\cdot\langle s,m_s'|S_i|s,m_s\rangle$$

可以看出，径向和角向分离，因此我们完全可以替换

$$\frac{\beta}{2m^2c^2r^3}=\frac{\beta}{2m^2c^2}\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle=\frac{mc^2\alpha^4}{2n^3l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)\hbar^2}$$

（2）哈密顿唯一的非对角部分是

$$\langle l,m_l';s,m_s'|\vec{L}\cdot\vec{S}|l,m_l;s,m_s\rangle=¿$$

对于$l=0$，这是十分简单的——$L\cdot S$就是零。因此

$$\Delta E=\frac{-3}{4}\beta\pm\gamma$$

接下来，我们考察$l=1$的部分，设 6 个基矢依次是

$|1,1\rangle$¿

那么经过一些计算可以给出$\vec{L}\cdot\vec{S}$的矩阵表示

$$\begin{pmatrix}0.5&0&0&0&0&0\\0&-0.5&\sqrt{2}/2&0&0&0\\0&\sqrt{2}/2&0&0&0&0\\0&0&0&0&\sqrt{2}/2&0\\0&0&0&\sqrt{2}/2&-0.5&0\\0&0&0&0&0&0.5\end{pmatrix}$$

注意！$L_{+¿S_{-¿¿}¿}$和$L_{-¿S_{+¿¿}¿}$实际上是厄密共轭的关系。因此，算出二者之一的全部矩阵元就足够了。我们可以得到这一简并空间的完整微扰矩阵：

$$\frac{-5}{12}\beta+\frac{1}{3}\begin{pmatrix}0.5\beta+6\gamma&0&0&0&0&0\\0&-0.5\beta&\sqrt{2}\beta/2&0&0&0\\0&\sqrt{2}\beta/2&3\gamma&0&0&0\\0&0&0&-3\gamma&\sqrt{2}\beta/2&0\\0&0&0&\sqrt{2}\beta/2&-0.5\beta&0\\0&0&0&0&0&0.5\beta-6\gamma\end{pmatrix}$$

（注意哈密顿量里面的一个数字对应着我们这里的一个单位阵）将其对角化得到：

$$\Delta E=\frac{-\beta}{4}+2\gamma,\frac{\gamma-\beta\pm\sqrt{\gamma^2+\frac{1}{3}\gamma\beta+\frac{1}{4}\beta^2}}{2},\frac{-\gamma-\beta\pm\sqrt{\gamma^2-\frac{1}{3}\gamma\beta+\frac{1}{4}\beta^2}}{2},-\frac{\beta}{4}-2\gamma$$

注意这一结果所蕴含的对γ的强烈对称性。

最后，考虑$l=2$的部分。设10个基矢的顺序和上面类似。从之前的经验我们知道$\vec{L}\cdot\vec{S}$即使在这个简并空间内也依然是块对角的。我们按照左上-右下的顺序依次列出各个块：

$$(1),\begin{pmatrix}-1 & 1\\ 1 & 0.5\end{pmatrix},\begin{pmatrix}-0.5 & \sqrt{6}/2\\ \sqrt{6}/2 & 0\end{pmatrix},\begin{pmatrix}0 & \sqrt{6}/2\\ \sqrt{6}/2 & -0.5\end{pmatrix},\begin{pmatrix}0.5 & 1\\ 1 & -1\end{pmatrix},(1)$$

然后，整个微扰哈密顿量的各个块：（没有加全局的$\frac{-3}{20}\beta$）

$$\frac{1}{15}(\beta+45\gamma),\frac{1}{15}\begin{pmatrix}-\beta+15\gamma & \beta\\ \beta & 0.5\beta+30\gamma\end{pmatrix},\frac{1}{15}\begin{pmatrix}-0.5\beta & \frac{\sqrt{6}}{2}\beta\\ \frac{\sqrt{6}}{2}\beta & 15\gamma\end{pmatrix}$$

（后三个和前三个完全对称，只不过γ反号）

$$\Delta E=\frac{-\beta}{12}+3\gamma,-\frac{\beta}{6}+\frac{3\gamma}{2}\pm\frac{\sqrt{\gamma^2+\frac{1}{5}\beta\gamma+\frac{1}{36}\beta^2}}{2},\frac{\gamma}{2}-\frac{\beta}{6}\pm\frac{\sqrt{\gamma^2+\frac{\beta\gamma}{15}+\frac{\beta^2}{36}}}{2},$$

$$\frac{-\gamma}{2}-\frac{\beta}{6}\pm\frac{\sqrt{\gamma^2-\frac{\beta\gamma}{15}+\frac{\beta^2}{36}}}{2},-\frac{\beta}{6}-\frac{3\gamma}{2}\pm\frac{\sqrt{\gamma^2-\frac{1}{5}\beta\gamma+\frac{1}{36}\beta^2}}{2},-\frac{\beta}{12}-3\gamma$$

把我们求出的所有能级列在一起，一共有2+6+10=18个，就是我们的答案。

（3）首先，我们计算角动量的加法。

$l=0$：

$$\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle=|0,0\rangle¿$$

$l=1$：

$$\left|\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right\rangle=|1,1\rangle¿$$

$$\left|\frac{3}{2},\frac{-1}{2}\right\rangle=\sqrt{\frac{2}{3}}|1,0\rangle¿$$

$$\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle=\sqrt{\frac{2}{3}}|1,1\rangle¿$$

$l=2$：

$$\left|\frac{5}{2},\frac{5}{2}\right\rangle=|2,2\rangle$$¿

$$\left|\frac{5}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle=\sqrt{\frac{3}{5}}|2,0\rangle$$¿

$$\left|\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right\rangle=\sqrt{\frac{4}{5}}|2,2\rangle$$¿

接下来，考虑每一个简并空间。总体的能量微扰是

$$H_1=-\beta\left(\frac{1}{j+\frac{1}{2}}-\frac{3}{4n}\right)+\gamma\left(m_j+\frac{S_z}{\hbar}\right)$$

注意这个表达式的意义：H_1的形式依然是“精细结构+磁场扰动”，只不过这里的方式和我们当时做弱场近似的方式不同：当时是首先把第一部分加在本征值上，然后只考虑j相同的基矢对应的磁场修正矩阵元；但现在我们必须把二者同时考虑，而磁场修正矩阵元在不同的j对应的基矢之间也有分量。因此，二者给出的结果必定不同。

如果你不理解上面这段话在说什么也没关系，因为接下来我们来具体计算。注意到j的所有可能值只有$\frac{1}{2},\frac{3}{2},\frac{5}{2}$，因此我们只需要计算$j=\frac{1}{2},\frac{3}{2},\frac{5}{2}$对应的哈密顿量第一项的数值。它们分别是：

$$\frac{-3}{4}\beta,-\frac{1}{4}\beta,-\frac{1}{12}\beta$$

$l=0$：我们按照$|j,j_m\rangle$分别从大到小的顺序排列基矢，也就是

$$\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle,\left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle$$

我们有

$$\begin{pmatrix}\frac{-3}{4}\beta+\gamma & 0\\ 0 & \frac{-3}{4}\beta-\gamma\end{pmatrix}$$

因此，$\Delta E=\gamma-\frac{3}{4}\beta,-\gamma-\frac{3}{4}\beta$。

$l=1$：我们可以类似写出

$$\begin{pmatrix} \frac{-1}{4}\beta+2\gamma & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-1}{4}\beta+\frac{2}{3}\gamma & 0 & 0 & \frac{-\sqrt{2}}{3}\gamma & 0 \\ 0 & 0 & \frac{-1}{4}\beta-\frac{2}{3}\gamma & 0 & 0 & \frac{-\sqrt{2}}{3}\gamma \\ 0 & 0 & 0 & \frac{-1}{4}\beta-2\gamma & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-\sqrt{2}}{3}\gamma & 0 & 0 & \frac{-3}{4}\beta+\frac{1}{3}\gamma & 0 \\ 0 & 0 & \frac{-\sqrt{2}}{3}\gamma & 0 & 0 & \frac{-3}{4}\beta-\frac{1}{3}\gamma \end{pmatrix}$$

注意：γ的计算并没有想象中的复杂。你可以先用朗德因子g_J算出对角项。对于非对角项，它们本来也不是很多；如果你仍然想要一个公式，以下剥蒜得到的公式可以满足你：

$$\left\langle l+\frac{1}{2},m_j\right|S_z\left|l-\frac{1}{2},m_j^{'}\right\rangle=\delta_{m_j m_j^{'}}\cdot\left(-\sqrt{\frac{1}{4}-\left(\frac{m_j}{2l+1}\right)^2}\right)$$

对角化上面的矩阵，我们立刻给出$l=1$的各个修正：

$$\Delta E=\frac{-1}{4}\beta+2\gamma,\frac{\gamma-\beta\pm\sqrt{\gamma^2+\frac{1}{3}\beta\gamma+\frac{1}{4}\beta^2}}{2},\frac{-\gamma-\beta\pm\sqrt{\gamma^2-\frac{1}{3}\beta\gamma+\frac{1}{4}\beta^2}}{2},-\frac{1}{4}\beta-2\gamma$$

仍然可以注意到这具有对称性。因此同样地，我们之后只需要考虑$m_j\geq0$的态就可以了。

$l=2$：为了进一步简化计算，我们可以总结一下上面出现的简并空间的规律。进而我们这次可以直接给出哈密顿的分块形式：

$$\frac{-1}{12}\beta+3\gamma,\begin{pmatrix} \frac{-1}{12}\beta+\frac{9}{5}\gamma & \frac{-2}{5}\gamma \\ \frac{-2}{5}\gamma & \frac{-1}{4}\beta+\frac{6}{5}\gamma \end{pmatrix},\begin{pmatrix} \frac{-1}{12}\beta+\frac{3}{5}\gamma & \frac{-\sqrt{6}}{5}\gamma \\ \frac{-\sqrt{6}}{5}\gamma & \frac{-1}{4}\beta+\frac{2}{5}\gamma \end{pmatrix}$$

这对角化给出了（剩下 5 个修正是γ变成相反数的结果）

$$\Delta E=\frac{-1}{12}\beta+3\gamma,\frac{3\gamma-\frac{1}{3}\beta\pm\sqrt{\gamma^2+\frac{1}{5}\beta\gamma+\frac{1}{36}\beta^2}}{2},\frac{\gamma-\frac{1}{3}\beta\pm\sqrt{\gamma^2+\frac{1}{15}\beta\gamma+\frac{1}{36}\beta^2}}{2}$$

$$\frac{-\gamma-\frac{1}{3}\beta\pm\sqrt{\gamma^2-\frac{1}{15}\beta\gamma+\frac{1}{36}\beta^2}}{2},\frac{-3\gamma-\frac{1}{3}\beta\pm\sqrt{\gamma^2-\frac{1}{5}\beta\gamma+\frac{1}{36}\beta^2}}{2},-\frac{1}{12}\beta-3\gamma$$

我们可以看出这和之前的结果完全一致！

关于计算量的问题，我个人认为二者中后者更加简单。但是，相信这个问题因人而异。

（4）在弱场情形下，我们期待

$l=0$：

$\Delta E=\frac{-3}{4}\beta\pm\gamma$

$l=1$：

$\Delta E=\frac{-1}{4}\beta\pm 2\gamma,-\frac{1}{4}\beta\pm\frac{2}{3}\gamma,-\frac{3}{4}\beta\pm\frac{1}{3}\gamma$

$l=2$：

$\Delta E=\frac{-1}{12}\beta\pm 3\gamma,-\frac{1}{12}\beta\pm\frac{9}{5}\gamma,-\frac{1}{12}\beta\pm\frac{3}{5}\gamma,-\frac{1}{4}\beta\pm\frac{6}{5}\gamma,-\frac{1}{4}\beta\pm\frac{2}{5}\gamma$

而实际上的近似给出

$l=0$：

$$\Delta E=\pm\gamma-\frac{3}{4}\beta$$

$l=1$：

$\Delta E=\frac{-1}{4}\beta\pm 2\gamma,-\frac{1}{4}\beta\pm\frac{2}{3}\gamma,-\frac{3}{4}\beta\pm\frac{1}{3}\gamma$

$l=2$：

$\Delta E=\frac{-1}{12}\beta\pm 3\gamma,-\frac{1}{12}\beta\pm\frac{9}{5}\gamma,-\frac{1}{4}\beta\pm\frac{6}{5}\gamma,-\frac{1}{12}\beta\pm\frac{3}{5}\gamma,-\frac{1}{4}\beta\pm\frac{2}{5}\gamma$

在强场情形下，我们期待

$l=0$：

$\Delta E=\pm\gamma-\frac{3}{4}\beta$

（注意到$\frac{1}{l(l+1)\left(l+\frac{1}{2}\right)}m_s m_l$的正确值是 1）

$l=1$：

$\Delta E=\pm 2\gamma-\frac{\beta}{4},-\frac{7}{12}\beta,-\frac{7}{12}\beta,\pm\gamma-\frac{5}{12}\beta$

$l=2$：

$\Delta E=\pm 3\gamma-\frac{\beta}{12},\pm\gamma-\frac{13}{60}\beta,\pm 2\gamma-\frac{7}{60}\beta,-\frac{11}{60}\beta,-\frac{11}{60}\beta,\pm\gamma-\frac{3}{20}\beta$

而实际的近似给出

$l=0$：

$$\Delta E=\pm\gamma-\frac{3}{4}\beta$$

$l=1$：

$$\Delta E=\frac{-1}{4}\beta\pm 2\gamma,\pm\gamma-\frac{5}{12}\beta,-\frac{7}{12}\beta,-\frac{7}{12}\beta$$

$l=2$：

$$\Delta E=\frac{-1}{12}\beta\pm 3\gamma,\pm 2\gamma-\frac{7}{60}\beta,\pm\gamma-\frac{13}{60}\beta,\pm\gamma-\frac{3}{20}\beta,-\frac{11}{60}\beta,-\frac{11}{60}\beta$$

2. 超精细结构（**Hyperfine Structure**）。

超精细结构指的是原子核具有磁偶极矩（产生磁场）进而导致的原子核自旋和电子自旋的耦合（因此也称自旋-自旋耦合），以及原子核自旋和电子轨道角动量的耦合。我们随后会看到，这一效应具有量级$\alpha^4 mc^2\cdot\frac{m_e}{m_p}$。考虑到$\frac{m_e}{m_p}$是$10^{-4}$级别，这一效应完全可以视作在精细结构的基础上进行的微扰。

超精细结构的哈密顿量是

$$H_{hf}=-\vec{\mu}_e\cdot\vec{B}+\frac{e}{m}\vec{p}\cdot\vec{A}$$

（这里仍然和塞曼效应一样忽略A^2量级的项）其中

$$\vec{B}=\frac{\mu_0}{4\pi r^3}\left(3\left(\vec{\mu}_p\cdot\vec{e}_r\right)\vec{e}_r-\vec{\mu}_p\right)+\frac{2}{3}\mu_0\vec{\mu}_p\delta^3(\vec{r}),\vec{A}=\frac{\mu_0}{4\pi r^2}\vec{\mu}_p\times\vec{e}_r$$

也就是

$$H_{hf}=-\left(\frac{-e}{m_e}\vec{S}_e\right)\cdot\left(\left[\frac{\mu_0}{4\pi r^3}\left(3\left(\vec{S}_p\cdot\vec{e}_r\right)\vec{e}_r-\vec{S}_p\right)+\frac{2}{3}\mu_0\vec{S}_p\delta^3(\vec{r})\right]\cdot\frac{g_p e}{2m_p}\right)$$

$$+\frac{\mu_0 e}{4\pi m r^3}\frac{g_p e}{2m_p}\vec{S}_p\cdot\vec{L}$$

这里g_p是质子的朗德因子，其数值约为 **5.59**；$\vec{e}_r$这一基矢则可以视作$\frac{\vec{x}}{r}$这一矢量算符。同时，不要忘记狄拉克函数项，它没有经典的对应物，因此也被称为费米接触相互作用。经过化简，它可以写为

$$H_{hf}=\frac{g_p m_e}{2m_p}\cdot\alpha^4 m_e c^2\cdot\left(\frac{a_0}{r}\right)^3\cdot\frac{3\left(\vec{S}_p\cdot\vec{e}_r\right)\left(\vec{S}_e\cdot\vec{e}_r\right)-\vec{S}_p\cdot\left(\vec{S}_e-\vec{L}\right)}{\hbar^2}$$

$$+\frac{4\pi g_p m_e}{3m_p}\cdot\alpha^4 m_e c^2\cdot a_0^3\delta^3(\vec{r})\left(\vec{S}_p\cdot\vec{S}_e\right)$$

我们工作的基是

$$\left|s_p=\frac{1}{2},m_{p,s};j,m_j;l,s_e=\frac{1}{2}\right\rangle$$

这里其实就是在精细结构的基础上引入了质子的量子态。简并空间对应的是不同$m_j,l,m_{p,s}$对应的态。我们需要计算的也就是

$$\left\langle s_p,m_{p,s}^{'};j,m_j^{'};l^{'},s_e\right|H_{hf}\left|s_p,m_{p,s};j,m_j;l,s_e\right\rangle$$

（1）我们先处理掉费米接触相互作用H_{fm}。请你证明当$l\neq0$或$l^{'}\neq0$的时候H_{fm}对应的微扰为零；而当$l=l^{'}=0$的时候只有H_{fm}的微扰矩阵元非零。由此，求出$l=0$对应所有态的超精细能级修正。

求出氢原子基态的能级劈裂大小，并计算验证基态能量分裂对应的辐射波长为

$$\lambda=\frac{hc}{\Delta E}\approx21\,cm$$

这就是著名的氢原子的 **21cm** 线。你可能用到我们在第 9 讲习题给出的氢原子波函数的结论，即

$$\psi_{n00}(0)=\frac{1}{\sqrt{\pi(n a_0)^3}}$$

提示：对于$l=l^{'}=0$的情况，为了证明$\frac{3(\vec{S}_p\cdot\vec{e}_r)(\vec{S}_e\cdot\vec{e}_r)-\vec{S}_p\cdot(\vec{S}_e-\vec{L})}{\hbar^2}$对应的矩阵元是 0，你可以考虑先对坐标空间积分。

在之后的部分，我们不再提及费米接触相互作用，把它直接从哈密顿量剔除。我们仿照前一道题，可以证明L^2和H_{hf}对易。据此，可以只考虑l相等的简并空间，而重写哈密顿量

$$H_{hf}=\frac{g_p m_e}{2m_p}\cdot\alpha^4 m_e c^2\cdot\frac{1}{n^3 l(l+1)\left(l+\frac{1}{2}\right)}\cdot\frac{3(\vec{S}_p\cdot\vec{e}_r)(\vec{S}_e\cdot\vec{e}_r)-\vec{S}_p\cdot(\vec{S}_e-\vec{L})}{\hbar^2}=k\cdot\frac{3(\vec{S}_p\cdot\vec{e}_r)(\vec{S}_e\cdot\vec{e}_r)-\vec{S}_p\cdot(\vec{S}_e-\vec{L})}{\hbar^2}$$

我们的最终目标就是设法计算

$$W=\left\langle s_p,m_{p,s}^{'};j,m_j^{'};l,s_e\right|\frac{3(\vec{S}_p\cdot\vec{e}_r)(\vec{S}_e\cdot\vec{e}_r)-\vec{S}_p\cdot(\vec{S}_e-\vec{L})}{\hbar^2}\left|s_p,m_{p,s};j,m_j;l,s_e\right\rangle$$

首先，我们必须注意到这个哈密顿量可以“变量分离”的：

$$W=\left\langle s_p,m_{p,s}^{'}\right|\vec{S}_p\left|s_p,m_{p,s}\right\rangle\cdot\langle\vec{B}\rangle$$

$$\langle\vec{B}\rangle\equiv\left\langle j,m_j^{'};l,s_e\right|\frac{3(\vec{S}_e\cdot\vec{e}_r)\vec{e}_r-\vec{S}_e+\vec{L}}{\hbar^2}\left|j,m_j;l,s_e\right\rangle$$

（2）利用量子投影定理计算$\langle\vec{B}\rangle$。为了后续方便，请将你的答案表达为总角动量$\vec{J}$矩阵

元的若干倍。

提示：利用算符恒等式

$\vec{J}\cdot\vec{e}_r=\vec{L}\cdot\vec{e}_r+\vec{S}_e\cdot\vec{e}_r=\vec{S}_e\cdot\vec{e}_r$

同时，需要注意到自旋 1/2 粒子的特殊性质——满足算符恒等式$S_iS_j=\frac{i\hbar}{2}\epsilon_{ijk}S_k+\frac{\hbar^2}{4}\delta_{ij}$。

（3）利用你在（2）得到的结果，给出最终的结论，即给出$l\neq0$的超精细结构能级首阶微扰。

答案：

（1）显然，为了使$\langle\psi_1\vee H_{fm}\vee\psi_2\rangle$非零，$¿\psi_1\rangle$和$|\psi_2\rangle$的坐标空间波函数都必须在$r=0$不为零（虽然$¿\psi_1\rangle$和$|\psi_2\rangle$可能是$l$和$s_e$对应的耦合态，但是径向波函数是一致的）。因此，我们就知道了$¿\psi_1\rangle$和$|\psi_2\rangle$对应的l值均为 0。

而当$¿\psi_1\rangle$和$|\psi_2\rangle$对应的l值均为 0 时，我们可以计算

$$W=\left\langle s_p,m_{p,s}^{'};j,m_j^{'};l=0,s_e\left|\left(\frac{a_0}{r}\right)^3\cdot\frac{3\left(\vec{S}_p\cdot\vec{e}_r\right)\left(\vec{S}_e\cdot\vec{e}_r\right)-\vec{S}_p\cdot\left(\vec{S}_e-\vec{L}\right)}{\hbar^2}\right|s_p,m_{p,s};j,m_j;l=0,s_e\right\rangle$$

注意到此时$m_j=m_{e,s}$，并且含有$\vec{L}$部分的积分为 0。因此空间波函数和电子自旋、质子自旋完全脱离耦合。因此，我们有

$$W=\int\psi_{n00}(r)^{¿}\cdot\frac{3\left(\langle\vec{S}_p\rangle\cdot\vec{e}_r\right)\left(\langle\vec{S}_e\rangle\cdot\vec{e}_r\right)-\langle\vec{S}_p\rangle\cdot\langle\vec{S}_e\rangle}{r^3}\cdot\psi_{n00}(r)\,d^3\vec{r}$$

其中

$$\langle\vec{S}_p\rangle=\left\langle s_p,m_{p,s}^{'}\left|\vec{S}_p\right|s_p,m_{p,s}\right\rangle,\langle\vec{S}_e\rangle=\left\langle s_e,m_{e,s}^{'}\left|\vec{S}_e\right|s_e,m_{e,s}\right\rangle$$

对角向的积分直接给出$W=0$（可以计算r_ir_j的期待值，它是$\frac{1}{3}r^2\delta_{ij}$）。这就完成了证明。

我们最后来计算$l=l^{'}=0$的时候，费米接触相互作用对应的矩阵元。一个完全类似上述计算的计算结果给出H_{fm}的矩阵元

$$W^{'}=\frac{4\pi g_pm_e}{3m_p}\cdot\alpha^4m_ec^2\cdot a_0^3\cdot\frac{1}{\pi(na_0)^3}\left\langle s_p,m_{p,s}^{'};s_e,m_{e,s}^{'}\left|\vec{S}_p\cdot\vec{S}_e\right|s_p,m_{p,s};s_e,m_{e,s}\right\rangle$$

我们自然地发现在原子核自旋和电子自旋的非耦合基下，H_{fm}不是对角的，因此应该采用二者的耦合基。可以给出

$$\vec{S}_p\cdot\vec{S}_e=\frac{S_{tot}^2-S_p^2-S_e^2}{2}$$

$$\langle s_{tot}^{'}, m_{tot,s}^{'} | \vec{S}_p \cdot \vec{S}_e | s_{tot}, m_{tot,s} \rangle = \delta_{s_{tot}^{'}, s_{tot}} \delta_{m_{tot,s}^{'}, m_{tot,s}} \cdot \frac{s_{tot}(s_{tot}+1) - 3/2}{2}$$

而我们知道电子和质子的自旋组合可以组合出1和0两种s_{tot}。因此$l=0$对应的能量修正分别是

$$\Delta E_{fs,1} = \frac{4 g_p m_e}{3 m_p} \cdot \frac{\alpha^4 m_e c^2}{n^3} \cdot \frac{1}{4} (3\text{重简并})$$

$$\Delta E_{fs,2} = \frac{4 g_p m_e}{3 m_p} \cdot \frac{\alpha^4 m_e c^2}{n^3} \cdot \frac{-3}{4} (1\text{重简并})$$

能级劈裂是

$$\Delta E = \frac{4 g_p m_e}{3 m_p} \cdot \frac{\alpha^4 m_e c^2}{n^3}$$

数值计算，对于基态，劈裂是

$$\Delta E = 5.89 \times 10^{-6} eV, \lambda = 21 cm$$

（2）我们发现$\vec{S}_e$和$\vec{e}_r$都是旋转不变的矢量算符，因此可以使用定理。根据量子投影定理

$$\langle \vec{B} \rangle = \frac{1}{j(j+1)\hbar^2} \left\langle j, m_j; l, s_e \left| \frac{3(\vec{S}_e \cdot \vec{e}_r)(\vec{J} \cdot \vec{e}_r) - \vec{J} \cdot (\vec{S}_e - \vec{L})}{\hbar^2} \right| j, m_j; l, s_e \right\rangle \langle j, m_j^{'} | \vec{J} | j, m_j \rangle$$

我们所需干的唯一一件事就是求出前面的矩阵元。$\vec{J} \cdot \vec{S}_e$和$\vec{J} \cdot \vec{L}$无疑是好处理的，而对于前面一项，一个极其巧妙的变换是注意到

$$\vec{J} \cdot \vec{e}_r = \vec{L} \cdot \vec{e}_r + \vec{S}_e \cdot \vec{e}_r = \vec{S}_e \cdot \vec{e}_r$$

因此，我们只需计算

$$\langle j, m_j; l, s_e | (\vec{S}_e \cdot \vec{e}_r)^2 | j, m_j; l, s_e \rangle$$

但是这时，我们注意到自旋 1/2 粒子的特殊性质：

$$(\vec{S}_e \cdot \vec{e}_r)^2 = \frac{\hbar^2}{4} e_r^2 = \frac{\hbar^2}{4}$$

因此这一项就是一个数！经过计算，我们立刻就给出了

$$\langle \vec{B} \rangle = \frac{l(l+1)}{j(j+1)\hbar^2} \langle j, m_j^{'} | \vec{J} | j, m_j \rangle$$

（3）我们给出

$$W = \frac{l(l+1)}{j(j+1)\hbar^2} \langle s_p, m_{p,s}^{'}; j, m_j^{'} | \vec{S}_p \cdot \vec{J} | s_p, m_{p,s}; j, m_j \rangle$$

因此，“好”基就是总的耦合基，而能级的修正是

$$\Delta E_{n,j,l} = \frac{g_p m_e}{2m_p} \cdot \alpha^4 m_e c^2 \cdot \frac{1}{n^3 j(j+1)\left(l+\frac{1}{2}\right)} \cdot \frac{F(F+1) - j(j+1) - \frac{3}{4}}{2}$$

其中$F = j \pm \frac{1}{2}$是总角动量。这就是超精细结构的能级修正公式。