

# 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  $E_0 = 13.6 \text{ eV}$  是  $\alpha^2$  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  $\alpha^2$  量级的：

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

我们立刻可以给出微扰哈密顿量：

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

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

$$\langle nlm | p^4 | n'l'm' \rangle$$

（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

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

但是如果我们在坐标表象写出诸如  $\langle nlm | \frac{1}{r} | n'l'm' \rangle$  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

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

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：

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

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

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：

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

（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：

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

利用电子的旋磁比：

$$\vec{\mu} = \frac{-\hbar}{2m} \vec{S}$$

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 $\alpha$ 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

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

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：

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

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

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

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：

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

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

$$\frac{d\vec{S}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B} + \vec{\omega}_T \times \vec{S} = -\frac{\hbar}{2m} \vec{S} \times \frac{\beta}{e c^2 r^3} \vec{L} + \left( \frac{-\beta}{2m^2 c^2 r^3} \vec{L} \right) \times \vec{S}$$

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

因此这给出

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

结合之前我们的计算结果：

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

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：

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

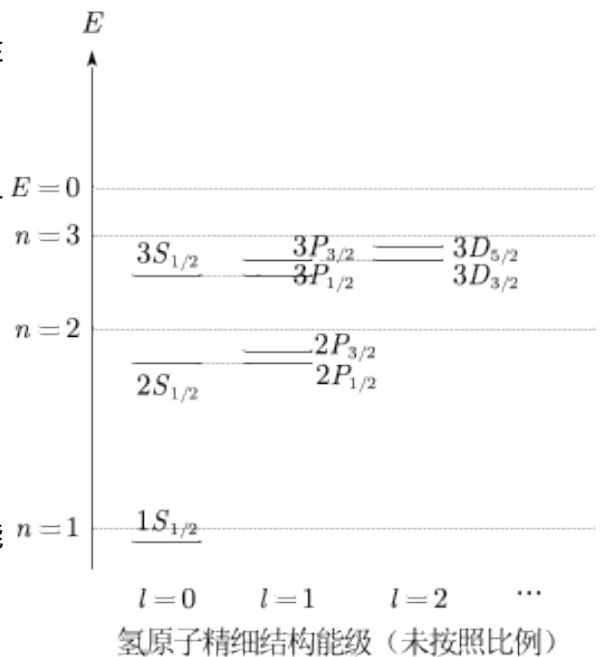
$$= |E_n| \frac{\alpha^2}{n^2} \left( \frac{-n}{j + \frac{1}{2}} + \frac{3}{4} \right)$$

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 $\alpha^4$ 阶展开的结果。

最后，我们可能引入一些光谱上的术语：S, P, D, F, .....分别代表 $l=0, 1, 2, 3, \dots$ 。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：

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

(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:

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

但是

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

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

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

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

$$|n, j, m_j; l, s\rangle$$

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：

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

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

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

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

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

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

（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

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

也就是 $S_z \psi$ 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 $S_z |k\rangle$ 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 $A, B, C, \dots$ 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），那么如果对角化微扰哈密顿量 $H_x$ 和 $A, B, C, \dots$ 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

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

和

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

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 $+\hat{i}$ 代表 $j > l$ ， $-\hat{i}$ 代表 $l > j$ 。因此，可以求出能级劈裂：

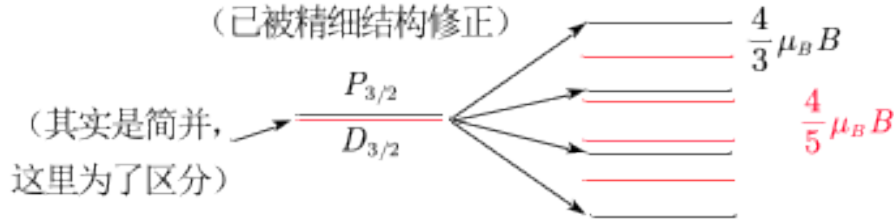
$$\Delta E_{j, m_j, l, s} = \mu_B B g_j m_j$$

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

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

（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：

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

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 $\{|l, m_l; s, \frac{1}{2}\rangle, |l, m_l+2; s, -\frac{1}{2}\rangle\}$ 的二维简并空间。在这一空间中，我们可以写出

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = L_z S_z + \frac{1}{2} \hat{L}_+$$

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

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

总的精细结构修正是（加上相对论修正）

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

（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

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

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，我们必须要在 $|n,l,m_l,s,m_s\rangle$ 的非耦合基下面考虑一个整体的微扰：

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

可以发现， $L^2$ 仍然是“好”算符，因此我们可以用 $|m_l, m_s\rangle$ 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 $\frac{1}{n^3 a_0 l(l+1)\left(l+\frac{1}{2}\right)}$ 。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

$$\langle m'_l, m'_s | \vec{L} \cdot \vec{S} | m_l, m_s \rangle$$

这个矩阵依然没有那么恐怖，因为

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = L_z S_z + \frac{1}{2} \hat{i}$$

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	$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{8m^3 c^2} p^4 - \frac{\beta}{r}$ <p>注意，相对论修正的哈密顿量不一定很强，但是它和<math>L</math>、<math>S</math>的每个分量都对易，因此总是对角化的，和我们的问题无关。</p>	
主导哈密顿量	$H_{LS} = \frac{\beta}{2m^2 c^2 r^3} \vec{L} \cdot \vec{S}$	$H_e = \frac{eB}{2m} (L_z + 2S_z)$
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$	$ n, l, m_l, s, m_s\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 $2 \times 2$ 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：

---


$$l=0 \text{ 态的波函数在原点有着渐进行为 } \psi_{n00} \sim \frac{1}{\sqrt{\pi}(na_0)^{3/2}} e^{-\frac{r}{na_0}}。$$

利用分部积分并注意到  $r=0$  的边界项非零，验证

$$\langle \psi_{n00} | p^4 | \psi_{m00} \rangle = \frac{8\hbar^4(n-m)}{a_0^4(nm)^{5/2}} + \langle p^4 \psi_{n00} | \psi_{m00} \rangle, \text{ 因此 } p^4 \text{ 对于 } l=0 \text{ 的}$$

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

$$p^2 = -\frac{\hbar^2}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right)。$$


---

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  $\vec{x} \cdot \vec{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla \cdot \vec{x}$  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  $\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right)$ ，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“ $\psi_{n00} \sim \frac{1}{\sqrt{\pi}(na_0)^{3/2}} e^{-\frac{r}{na_0}}$ ”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

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

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：

$$\begin{aligned} \nabla^2 (\nabla^2 \psi_{m00}) &= \frac{-1}{ma_0} \nabla \cdot \left( \left( \frac{-2}{r^2} - \frac{2}{ma_0 r} + \frac{1}{m^2 a_0^2} \right) e^{\frac{-r}{ma_0}} \frac{\vec{r}}{r} \right) \\ &= \frac{1}{ma_0} \left( -8\pi \delta^3(\vec{r}) + e^{\frac{-r}{ma_0}} \left( \frac{4}{m^2 a_0^2 r} - \frac{1}{m^3 a_0^3} \right) \right) \end{aligned}$$

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。

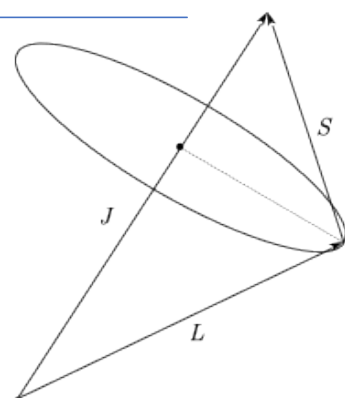
量子投影定理是指如下的事实：对于若干角动量本征态  $|\alpha; j, m\rangle$ （其中  $\alpha$  代表和角动量无关的量子数）和任意一个旋转不变矢量算符  $\vec{v}$ ，我们有

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

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 $\vec{J}=\vec{L}+\vec{S}$ 为定值； $\vec{L}$ 和 $\vec{S}$ 迅速绕该固定的矢量做进动。特别地， $\vec{S}$ 的（时间）平均值恰好是它沿 $\vec{J}$ 的投影：

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



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 $\vec{v}$ 的旋转不变性质，证明

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

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

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

（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

$$[J^2, v_i] = [J_j J_j, v_i] = i\hbar (\epsilon_{jik} v_k J_j + \epsilon_{jik} J_j v_k)$$



注意这依然是一个旋转不变矢量算符。因此套用这个公式

$$\begin{aligned} [J^2, [J^2, v_i]] &= i\hbar \left( \epsilon_{jik} \epsilon_{kln} i\hbar (J_j (v_l J_n + J_n v_l) + (v_l J_n + J_n v_l) J_j) \right) \\ &= i\hbar (i\hbar)^2 (J_j (v_j J_i + J_i v_j - v_i J_j - J_j v_i) + (v_j J_i + J_i v_j - v_i J_j - J_j v_i) J_j) \\ &= i\hbar (i\hbar)^2 (i\hbar \epsilon_{jik} J_k v_j + v_j \cdot i\hbar \epsilon_{ijk} J_k + 2(\vec{J} \cdot \vec{v}) J_i + 2J_i (\vec{J} \cdot \vec{v}) - 2J_j v_i J_j - J^2 v_i - v_i J^2) \end{aligned}$$

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，

$$\begin{aligned} [J_j, v_i] J_j &= i\hbar \epsilon_{jik} v_k J_j \\ J_j [v_i, J_j] &= i\hbar \epsilon_{ijk} J_j v_k \end{aligned}$$

计算

$$[J_j, v_i] J_j + J_j [v_i, J_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} (J_j v_k - v_k J_j)$$

也就是

$$2J_j v_i J_j = J^2 v_i + v_i J^2 + i\hbar \epsilon_{ijk} (J_j v_k - v_k J_j)$$

代入并化简，即

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

证明完毕。接下来，注意到

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

这是因为左右同为本征值  $J^2$  的本征态。但是

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

因此

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

这时，我们还可以注意到矢量算符  $\vec{J}$  作用在  $|\alpha; j, m\rangle$  上只会得到至多  $|\alpha; j, m+1\rangle, |\alpha; j, m\rangle, |\alpha; j, m-1\rangle$  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

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

造成的能级一阶修正。据此估算氢原子的磁极化率  $\chi$ ，使用

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

(注意这里  $\chi$  的量纲是  $m^3$ ) 实验测量值是

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

$$n = \frac{p}{k_B T} = 2.50 \times 10^{25} m^{-3}$$

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

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

因此

$$\chi = \frac{-\mu_0 e^2 a_0^2}{2m} = -4.9 \times 10^{-35} m^3$$

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：

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

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

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

(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：

$$\beta = \frac{mc^2}{2} \frac{\alpha^4}{n^3}, \gamma = \mu_B B, \text{ 可以最后给出}$$

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

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

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

(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  $2 \times 2$  和  $6 \times 6$  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  $\Delta E$  和你前面求得的一致）

而对于强场，你的结果应该是

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

（你需要取不同的  $m_l, m_s, l$  值，并验证得到的 18 个  $\Delta E$  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

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

可以想象如果在“坐标 $\otimes$ 自旋”这个表象写出，那么积分可以写为

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

可以看出，径向和角向分离，因此我们完全可以替换

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

(2) 哈密顿唯一的非对角部分是

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

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

$$|1, 1\rangle \hbar$$

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！ $L_{+i} S_{-i}$ 和 $L_{-i} S_{+i}$ 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 $\gamma$ 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 $\gamma$ 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。

$l=0$ ：

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

$l=1$ ：

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

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

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

$l=2$ ：

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

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

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

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： $\gamma$ 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：

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

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 $m_j \geq 0$ 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 $\gamma$ 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  $\alpha^4 m c^2 \cdot \frac{m_e}{m_p}$ 。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

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

也就是

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

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

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

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

$$\langle s_p, m'_{p,s}; j, m'_j; l', s_e | H_{hf} | s_p, m_{p,s}; j, m_j; l, s_e \rangle$$

(1) 我们先处理掉费米接触相互作用  $H_{fm}$ 。请你证明当  $l \neq 0$  或  $l' \neq 0$  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

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} \approx 21 \text{ cm}$$

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

$$\psi_{n00}(0) = \frac{1}{\sqrt{\pi(na_0)^3}}$$

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

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

首先，我们必须注意到这个哈密顿量可以“变量分离”的：

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

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

(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  $S_i S_j = \frac{i\hbar}{2} \epsilon_{ijk} S_k + \frac{\hbar^2}{4} \delta_{ij}$ 。

(3) 利用你在(2)得到的结果，给出最终的结论，即给出  $l \neq 0$  的超精细结构能级首阶微扰。

答案：

(1) 显然，为了使  $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle$  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

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

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

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

其中

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

对角向的积分直接给出  $W=0$ （可以计算  $r_i r_j$  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

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

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

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

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

能级劈裂是

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

数值计算，对于基态，劈裂是

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

(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。