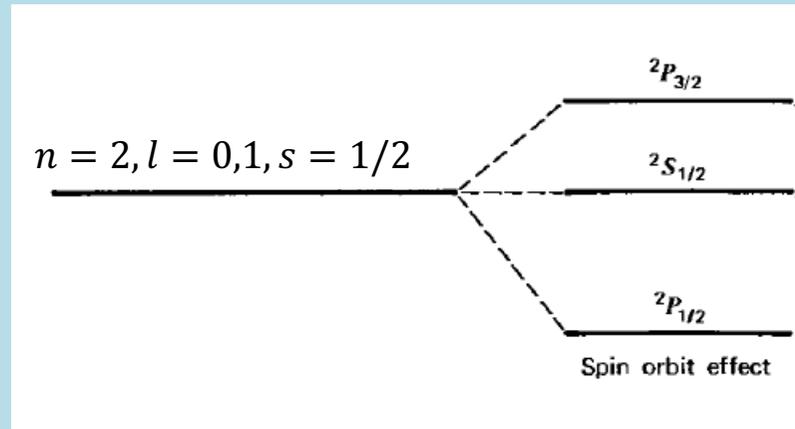


微擾論最典型的用途就是描述氫原子簡併能階的細微分裂！



未微擾 H_0 就是一般氫原子的電子動能與庫倫位能：

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

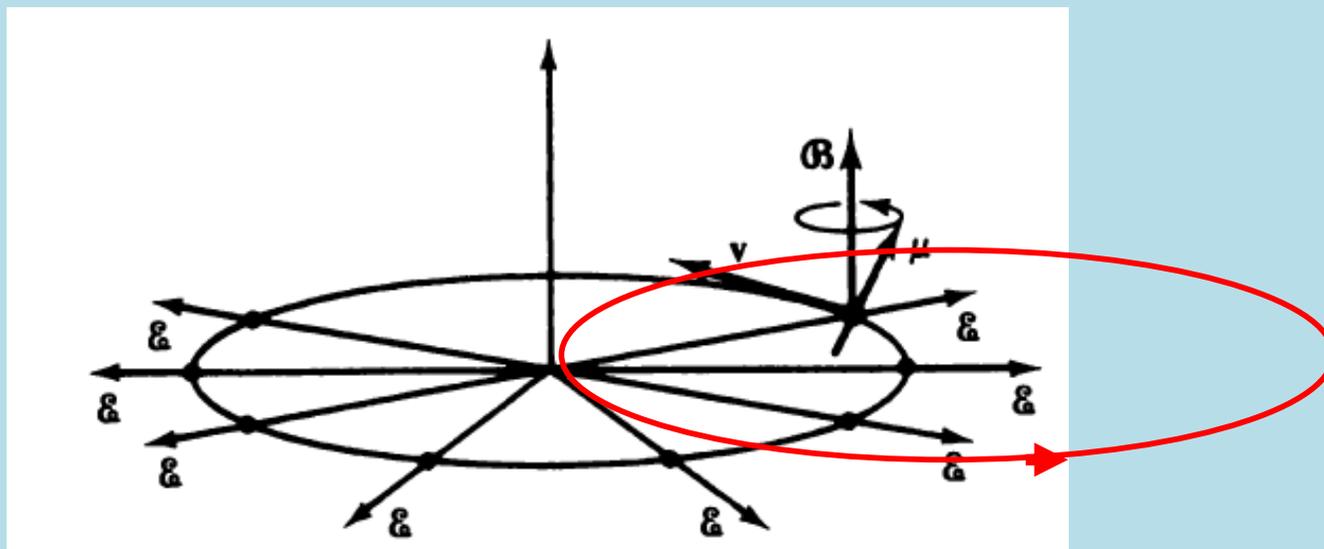
運動的電子會感受到原子核庫倫電場因相對論效應產生的磁場。

電子自旋的磁偶極矩會感受到此磁場的磁力。

於是能量要加上微擾項，稱為**Spin-Orbit Coupling**：

$$\lambda H_1 \sim \vec{L} \cdot \vec{S}$$

原來簡併的能階，精細的測量會發現細微的分裂：**精細結構 Fine Structure**。

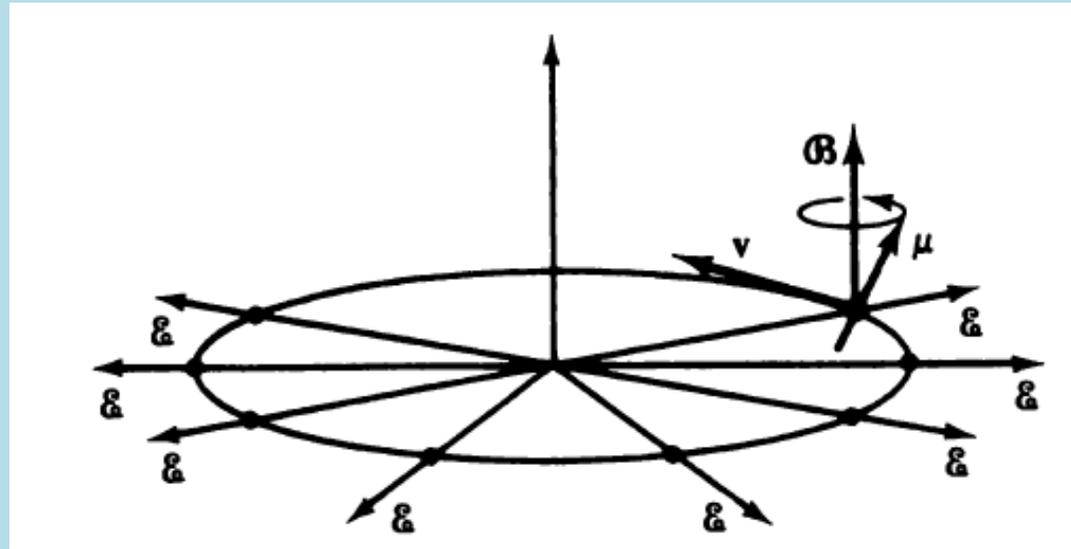
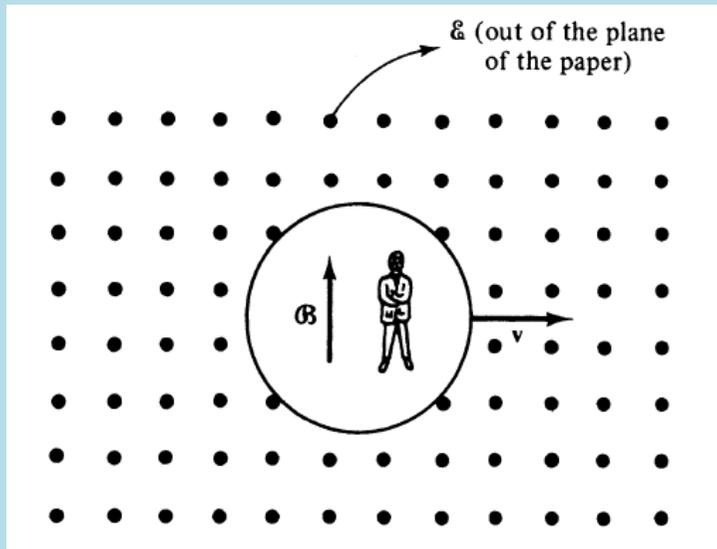


從電子的瞬間座標系來看，質子是在移動的！質子會在電子處產生磁場。

此磁場與質子相對軌道角動量、即電子的軌道角動量成正比： $\vec{B} \propto \vec{L}$ 。

電子雖然不移動，它的自旋會感覺到此磁場！

$$\lambda \hat{H}_1 \sim \vec{\mu} \cdot \vec{B} \propto \vec{S} \cdot \vec{L}$$



靜止的原子之庫倫電場 \vec{E} ，透過羅倫茲變換可以得到移動電子感受的磁場 \vec{B} ：

$$\vec{B} = -\frac{\vec{v}}{c^2} \times \vec{E}$$

此磁場 \vec{B} 大小 $\sim v/c$ ，一般來說很小，屬於相對論性修正Relativistic Effect。

自旋磁偶極感受到此磁場：
$$\lambda H_1 = \vec{\mu} \cdot \left(\frac{\vec{v}}{c^2} \times \vec{E} \right) \sim -\frac{\vec{\mu}}{mc^2} \cdot \left(\vec{p} \times \vec{r} \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r^3} \right)$$

代入質子的庫倫電場：整理後得到軌道角動量與自旋的內積！

加速移動電子的非慣性效應會再除2：

$$\lambda H_1 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2m^2c^2} \frac{\vec{S} \cdot \vec{L}}{r^3}$$

此微擾項稱為Spin-Orbit Coupling。

對於未微擾的氫原子電子： H_0 與 L_z, L^2 對易。

因此一般選擇未微擾能量的本徵態，同時也是 L^2, L_z 的本徵態，

$$|n, l, m\rangle \sim \phi_{nlm}$$

考慮電子的自旋，每一個軌道的電子可以向上或向下：

$$\phi_{nlm} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ or } \phi_{nlm} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \sim R_{nl}(r) \cdot |l, m, s, s_z\rangle$$

$|l, m, s, s_z\rangle$ 是 L^2, L_z, S^2, S_z 的本徵態。

我們將以 $n = 2, l = 1$ 的的六個本徵態為例，先忽略 $R_{nl}(r)$ ，最後再加入。

精細結構實驗看到原本簡併的能態，其實有能量差如圖：

將符號簡化：

$$\left| 1, m, \frac{1}{2}, s_z \right\rangle \rightarrow |m, s_z\rangle$$

$$|1, \uparrow\rangle$$

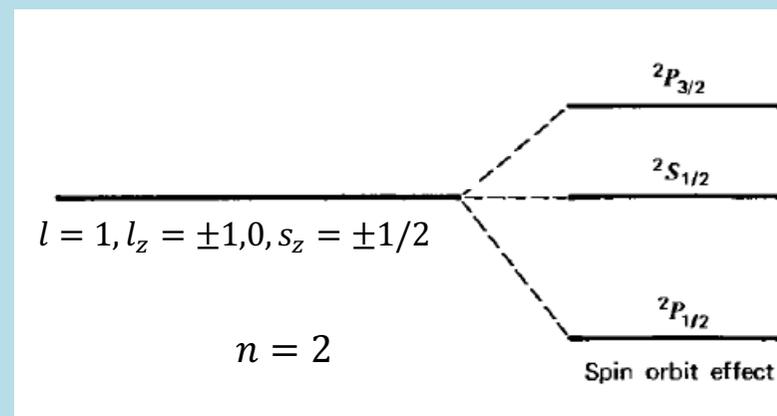
$$|1, \downarrow\rangle$$

$$|0, \uparrow\rangle$$

$$|0, \downarrow\rangle$$

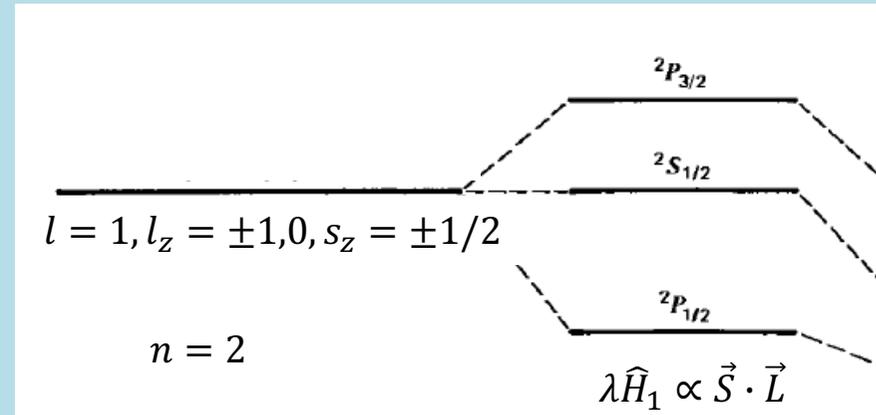
$$|-1, \uparrow\rangle$$

$$|-1, \downarrow\rangle$$



加入LS coupling為微擾：

$$\lambda H_1 \propto \frac{\vec{S} \cdot \vec{L}}{r^3}$$



$n = 2, l = 1$ 六個態未微擾能量是簡併的，這是簡併微擾。

得進一步由矩陣元選正確的零階態。

注意微擾 $\vec{S} \cdot \vec{L}$ 與 L_z, S_z 並不對易：
 $[L_z, \vec{S} \cdot \vec{L}] \neq 0$ $[S_z, \vec{S} \cdot \vec{L}] \neq 0$

$$[L_z, \vec{S} \cdot \vec{L}] = [L_z, S_x L_x + S_y L_y + S_z L_z] = S_x [L_z, L_x] + S_y [L_z, L_y] \sim S_x L_y - S_y L_x \neq 0$$

總能量 H 與 L_z, S_z 並不對易，

如此，能量 H 本徵態的角度部分並不是 $|m_z, s_z\rangle$ ！因此其實不適合取為零階態。

如果有與 $\vec{S} \cdot \vec{L}$ 對易的算子，就會更好。我們注意到電子有一總角動量。

角動量相加 addition of angular momenta

電子的總角動量是軌道角動量與自旋角動量的和。分量也是。

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad J_z = L_z + S_z$$

$$J^2 = L^2 + S^2 + 2\vec{S} \cdot \vec{L}$$

利用上式可以將 $\vec{S} \cdot \vec{L}$ 改寫為：

$$\vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{1}{2}J^2 - \frac{1}{2}L^2 - \frac{1}{2}S^2$$

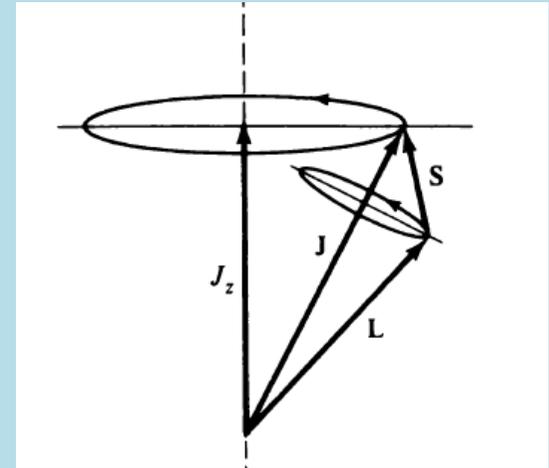
對於我們的六個 $l = 1, s = 1/2$ 狀態：

$$\vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{1}{2}J^2 - \hbar^2 - \frac{3}{8}\hbar^2$$

$\vec{S} \cdot \vec{L}$ 與 J^2 的差距只是常數！

強烈暗示：選擇 J^2 的本徵態 $|j\rangle$ 才是正確的零次態！而不是原來所選的 $|m_z, s_z\rangle$ 。

而且 J^2 與 L_z, S_z 很明顯也不對易！所以這是兩個不同的選擇！



總角動量，依舊滿足角動量應該滿足的對易關係， $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

$$[J_x, J_y] = [L_x + S_x, L_y + S_y] = [L_x, L_y] + [S_x, S_y] = i\hbar L_z + i\hbar S_z = i\hbar J_z$$

$$[J_x, J_y] = i\hbar J_z$$

因此角動量的性質 \vec{J} 都滿足，例如： $[J^2, J_z] = 0$

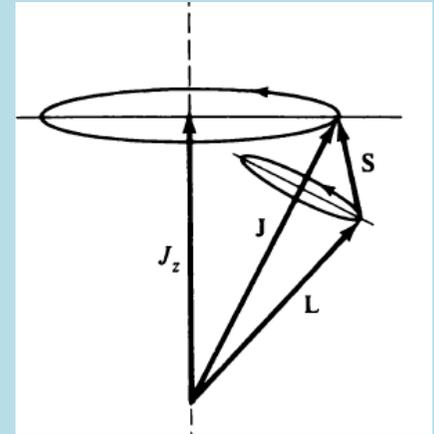
J^2 及 J_z 可以有共同的本徵態 $|j, m_j\rangle$

之前以對易關係推導出來的本徵態、本徵值結果都成立：

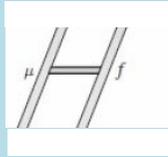
$$J^2|j, m_j\rangle = j(j+1)\hbar^2 \cdot |j, m_j\rangle$$

$$J_z|j, m_j\rangle = m_j\hbar \cdot |j, m_j\rangle$$

j 是自然數或半整數， $m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j$



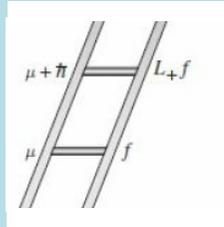
$$|0,0\rangle$$



$$j = 0$$

$$m_j = -j, -j + 1, \dots, j - 1, j$$

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



$$j = \frac{1}{2}$$

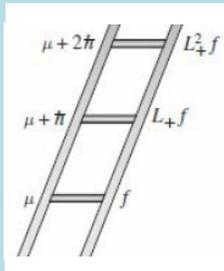
二維

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

$$|1,1\rangle$$

$$|1,0\rangle$$

$$|1,-1\rangle$$



$$j = 1$$

整數 j 的本徵態有奇數個。

三維

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

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

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

$$\left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle$$

$$j = \frac{3}{2}$$

半整數 j 的本徵態有偶數個。

奇妙的是：總角動量大小與總z方向角動量，竟與軌道角動量大小、及自旋大小對易！

$$[L_z, L^2] = [S_z, L^2] = 0 \quad \longrightarrow \quad [J_z, L^2] = 0$$

同理 S^2 也與 J_z 對易：

$$[J_z, S^2] = 0$$

$$[J_z, L^2] = 0 \quad \longrightarrow \quad [J_{x,y}, L^2] = 0 \quad \longrightarrow \quad [J^2, L^2] = 0$$

同理 S^2 也與 $J_{x,y}$ 對易：

$$[J_z, S^2] = 0 \quad \longrightarrow \quad [J_{x,y}, S^2] = 0 \quad \longrightarrow \quad [J^2, S^2] = 0$$

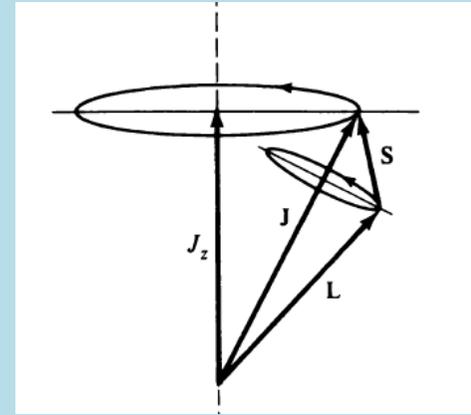
因此 J^2, J_z, L^2, S^2 組成一組彼此全部對易的算子，因此可以有共同本徵態 $|j, m_j, l, m\rangle$ 。

$J^2 \supset L_x^2 + S_x^2$ ，與 L_z, S_z 很明顯不對易！

$$[J^2, L_z] \neq 0 \quad [J^2, S_z] \neq 0$$

因此 J^2, J_z 與 L_z, S_z 不會有共同本徵態。

$$|j, m_j, l, m\rangle \neq |l, m, s, s_z\rangle$$



可以證明： J_z 及 J^2 與 $\vec{S} \cdot \vec{L}$ 都對易。

$$\vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{1}{2}J^2 - \frac{1}{2}L^2 - \frac{1}{2}S^2$$

$$[L_z, L^2] = [S_z, L^2] = 0$$



$$[J_z, L^2] = 0$$

同理 S^2 也與 J_z 對易：

$$[J_z, S^2] = 0$$

而且已知：

$$[J_z, J^2] = 0$$

因此 J_z 是與 $\vec{S} \cdot \vec{L}$ 對易的，

$$[J_z, \vec{S} \cdot \vec{L}] = 0$$

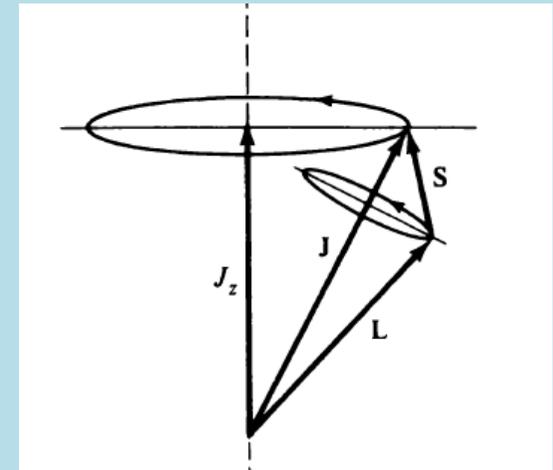
因此 J_z 是與 $\vec{S} \cdot \vec{L}$ 對易的，

$$[J_z, \vec{S} \cdot \vec{L}] = 0$$

而且 $J_{x,y}$ 也是與 $\vec{S} \cdot \vec{L}$ 對易的：

$$[J_{x,y}, \vec{S} \cdot \vec{L}] = 0$$

因此可以確認： $[J^2, \vec{S} \cdot \vec{L}] = 0$



FS Term	L	L^2	S	S^2	J	J^2
H_{RKE}	Y	Y	Y	Y	Y	Y
H_{D}	Y	Y	Y	Y	Y	Y
$\vec{S} \cdot \vec{L} H_{\text{SO}}$	N	Y	N	Y	Y	Y

對易

J_z 及 J^2 與微擾的 $\vec{S} \cdot \vec{L}$ 對易，就與完整的能量 H 對易。可以有共同本徵態。

因此 J^2, J_z, L^2, S^2 每一個算子都與完整的能量 H 對易。

$|j, m_j, l, m\rangle$ 就是真實的能量本徵態的角度部分！

加了微擾後，自然應該選擇 $|j, m_j, l, m\rangle$ 為微擾零階項，取代 $|l, m, s, s_z\rangle$ 。

$H_1 \sim \vec{S} \cdot \vec{L}$ 矩陣元取在兩個 $|j, m_j\rangle$ 間，矩陣會是對角的。滿足正確微擾零階項的條件。

確定 $R_{nl}(r)|j, m_j, l, m\rangle$ 是正確微擾零階項！就可直接計算能量一階修正Energy Shift.

$$|j, m_j, l, m\rangle \neq |l, m, s, s_z\rangle$$

正確的零次項 $|j, m_j\rangle$ 與原來預期的 $|m_z, s_z\rangle$ 是處在同一線性空間，兩者都是基底。
因此 $|j, m_j\rangle$ 是 $|m_z, s_z\rangle$ 的線性組合。

在我們討論的六維空間狀態，可能的 j 值是哪些呢？ $|0, \uparrow\downarrow\rangle$ $|-1, \uparrow\downarrow\rangle$ $|1, \uparrow\downarrow\rangle$

$J_z = L_z + S_z$ 因此 z 方向總角動量等於 z 方向軌道角動量加 z 方向自旋。

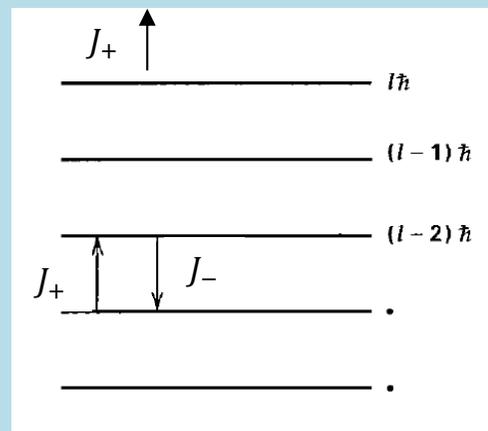
$$m_j = m_z + s_z$$

$|1, \uparrow\rangle$ 這個狀態的 $m_j = \frac{3}{2}$ ，在此空間中已經沒有 m_j 更大的狀態了，
這表示總Raising Operator J_+ 作用在 $|1, \uparrow\rangle$ ，無法再升，只能等於零！

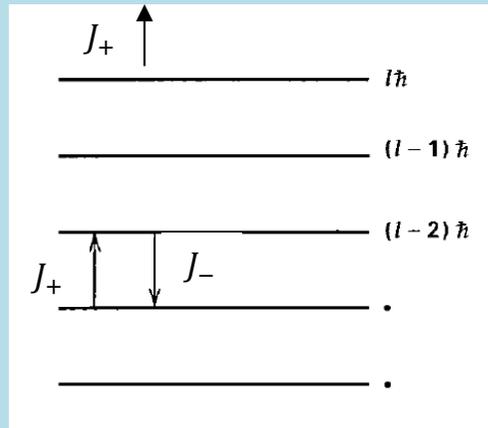
$$J_+ |1, \uparrow\rangle = 0$$

這恰是 $|j = \frac{3}{2}, m_j = \frac{3}{2}\rangle$ 特有的性質。

因此 $|m = 1, s_z = \uparrow\rangle = |j = \frac{3}{2}, m_j = \frac{3}{2}\rangle$



在這個特例，新舊選擇一致。



而 $j = \frac{3}{2}$ 的其他狀態， $m_j = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$ ，自然也得出在空間中， $j = \frac{3}{2}$ 維度是四。

這與 $|m_z, s_z\rangle$ 維度六，剛好差 2。得補上一個維度 2 的新 $|j, m_j\rangle$ 空間。

唯一維度是 2 的可能新空間就是 $j = \frac{1}{2}$ 。因此 j 還可以是 $\frac{1}{2}$ 。

結論： $|j, m_j\rangle$ 包含 $j = l - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$ 、 $l + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$ 兩個可能。

對特定的 l ，對應的 j 的範圍為何呢？

補充

$$m_j = m_z + s_z$$

已知 $\left|l, m_z = l, \frac{1}{2}, s_z = \frac{1}{2}\right\rangle$ 這個狀態 $m_j = l + \frac{1}{2}$ 。

注意在 $\left|l, m_z, \frac{1}{2}, s_z\right\rangle$ 展開的空間中沒有 m_j 更大的狀態了，

它只能是 $j = l + \frac{1}{2}$ 中， $m_j = j$ 的狀態。這是Raising \hat{J}_+ 作用上去得到零的態！

因此 j 可以是 $l + \frac{1}{2}$ 。

已知 $j = l + \frac{1}{2}$ 的態， $m_j = l + \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2}, \dots, -l - \frac{1}{2}$ ，有 $2(l + 1/2) + 1 = 2l + 2$ 選擇。

也就是 $j = l + \frac{1}{2}$ 的空間維度是 $2l + 2$ 。

又已知 $\left|l, m_z, \frac{1}{2}, s_z\right\rangle$ 的空間維度是 $(2l + 1) \cdot 2 = 4l + 2$ ，兩者差 $2l$ 。

$j = l + \frac{1}{2}$ 向下降1即是 $j = l - \frac{1}{2}$ ，空間維度正好是 $2l$ 。

大膽猜想： $\left|l, m_z, \frac{1}{2}, s_z\right\rangle$ 所對應的 $\left|j, m_j, l, \frac{1}{2}\right\rangle$ 包含 $j = l - \frac{1}{2}$ 、 $l + \frac{1}{2}$ 兩個可能。

$|j, m_j\rangle$ 可以表示為 $|m_z, s_z\rangle$ 的線性組合。

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

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

$$\left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |1, \downarrow\rangle + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} |0, \uparrow\rangle$$

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

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

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

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

$$= (L_- + S_-) |1, \uparrow\rangle$$

$$= (L_- |1\rangle) \cdot |\uparrow\rangle + (S_- |\uparrow\rangle) \cdot |1\rangle$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} |0, \uparrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} |1, \downarrow\rangle$$

對LS coupling作微擾計算，

$|j, m_j, l, s\rangle$ 才是正確的零階態！ $\lambda \rightarrow 0$ 時，真實本徵態會趨近 $|j, m_j, l, s\rangle$ ！

一階能量修正 $E_j^{(1)}$ 就正比於 $\vec{S} \cdot \vec{L}$ 在正確零階態的本徵值。

事實上 $|j, m_j, l, s\rangle$ 就是 $\vec{S} \cdot \vec{L}$ 的本徵態！

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

$$= \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] |j, m_j, l, s\rangle$$

$$\vec{S} \cdot \vec{L} |j, m_j, l, s\rangle = \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] |j, m_j, l, s\rangle$$

對於 $n = 2, l = 1$ 六個態，**能量修正完全由量子數 j 決定。**

$$j = 1/2$$

$$\vec{S} \cdot \vec{L} \left| \frac{1}{2}, m_j \right\rangle = \frac{\hbar^2}{2} \left[\left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{3}{2} \right) - 2 - \frac{3}{4} \right] \left| \frac{1}{2}, m_j \right\rangle = -\hbar^2 \left| \frac{1}{2}, m_j \right\rangle$$

$$E_{1/2}^{(1)} \propto \left\langle \frac{1}{2}, m_j \right| \vec{S} \cdot \vec{L} \left| \frac{1}{2}, m_j \right\rangle \cdot \int r^2 dr \frac{1}{r^3} |R_{21}(r)|^2 \propto -\hbar^2 \cdot \int r^2 dr \frac{1}{r^3} |R_{21}(r)|^2$$

$$j = 3/2$$

$$\vec{S} \cdot \vec{L} \left| \frac{3}{2}, m_j \right\rangle = \frac{\hbar^2}{2} \left[\left(\frac{3}{2} \right) \left(\frac{5}{2} \right) - 2 - \frac{3}{4} \right] \left| \frac{3}{2}, m_j \right\rangle = \frac{\hbar^2}{2} \left| \frac{3}{2}, m_j \right\rangle$$

$$E_{3/2}^{(1)} \propto \left\langle \frac{3}{2}, m_j \right| \vec{S} \cdot \vec{L} \left| \frac{3}{2}, m_j \right\rangle \cdot \int r^2 dr \frac{1}{r^3} |R_{21}(r)|^2 \propto \frac{\hbar^2}{2} \cdot \int r^2 dr \frac{1}{r^3} |R_{21}(r)|^2$$

$$\int r^2 dr \frac{1}{r^3} |R_{nl}(r)|^2 = \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{\text{av}} = \frac{Z^3}{a_0^3} \frac{2}{n^3 l(l+1)(2l+1)}$$

$l = 1, 2p$ 原來簡併的6個態 $|1, m_z, 1/2, s_z\rangle$ 現在分裂

為兩群4個態 $|j = 3/2, m_j, 1, 1/2\rangle$ 2, 及2個態 $|j = 1/2, m_j, 1, 1/2\rangle$

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

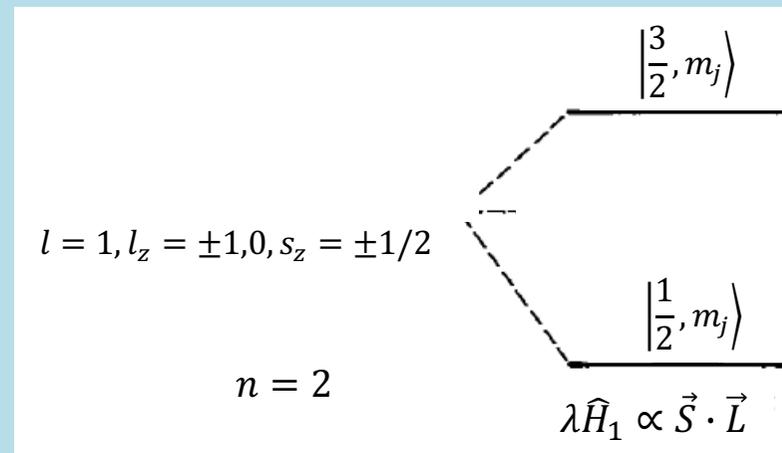
$$m_j = \pm \frac{1}{2}$$

$$E_{1/2}^{(1)} \propto -\hbar^2$$

$$\left| \frac{3}{2}, m_j \right\rangle$$

$$m_j = \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}$$

$$E_{3/2}^{(1)} \propto \frac{\hbar^2}{2}$$



在此 j 較大的的能態，能量較高。

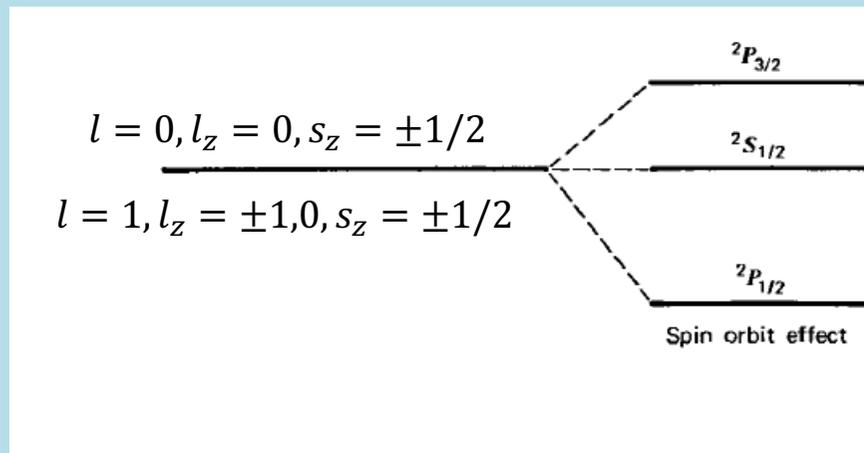
$l = 0, 2s$ 原來簡併的2個態 $|0, m_z, 1/2, s_z\rangle$

對應2個態 $|j = 1/2, m_j, 0, 1/2\rangle$

$$\vec{S} \cdot \vec{L} \left| \frac{1}{2}, m_j \right\rangle = \frac{\hbar^2}{2} 0 \left| \frac{1}{2}, m_j \right\rangle = 0$$

$$\text{本徵值 } \frac{\hbar^2}{2} l$$

沒有一階修正：



注意 $|j, m_j, l, s\rangle$ 才是正確標注能態的方式！一般會用 nl_j 表示！

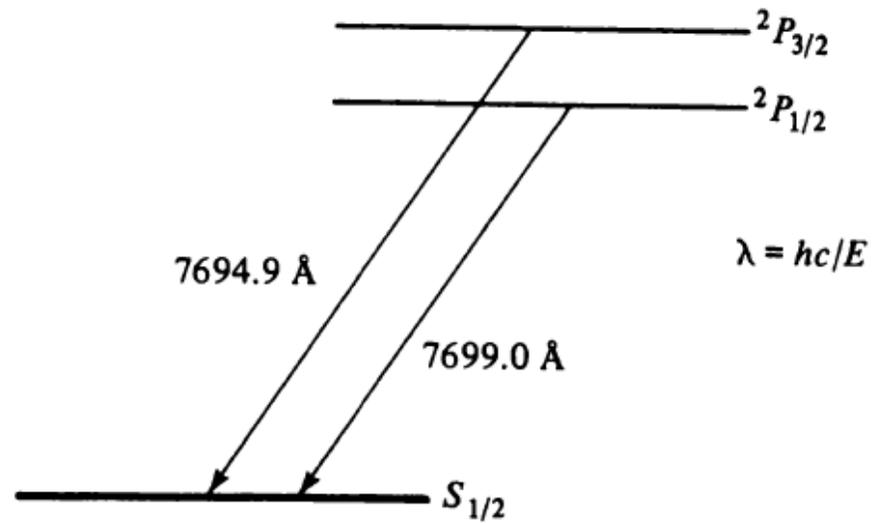


FIGURE 12.7 Wavelengths, in \AA , corresponding to the transition from the lowest $2P$ states to the ground state, for potassium.

微擾大約萬分之一到千分之一。

Supplement 10-A

The Addition of Spin 1/2 and Orbital Angular Momentum (Details)

Of great importance for future applications is the combination of a spin with an orbital angular momentum. Since \mathbf{L} depends on spatial coordinates and \mathbf{S} does not, they commute

$$[\mathbf{L}, \mathbf{S}] = 0 \quad (10A-1)$$

It is therefore evident that the components of the total angular momentum \mathbf{J} , defined by

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (10A-2)$$

will satisfy the angular momentum commutation relations.

In asking for linear combinations of the Y_m and the χ_{\pm} that are eigenstates of

$$J_z = L_z + S_z \quad (10A-3)$$

and

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^2 &= \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \\ &= \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2L_z S_z + L_+ S_- + L_- S_+ \end{aligned} \quad (10A-4)$$

$$\psi_{l+1/2, m+1/2} = \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}} Y_{lm} \chi_+ + \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}} Y_{l, m+1} \chi_-$$

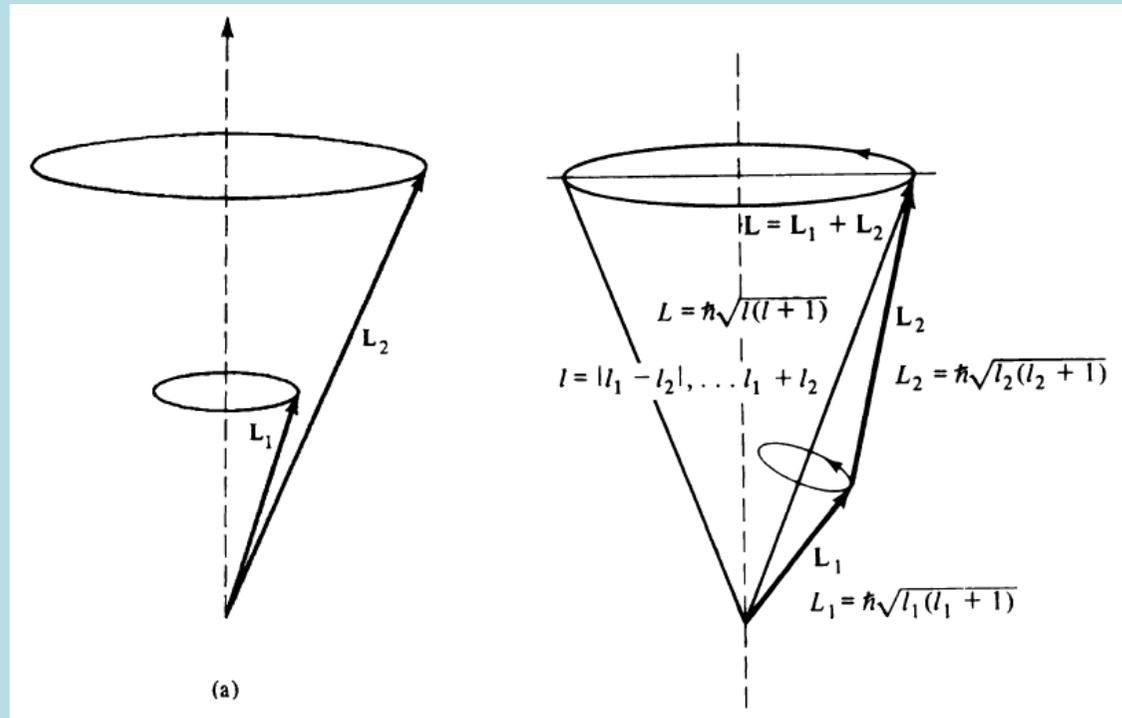
We can guess that the $j = l - 1/2$ solution must have the form

$$\psi_{l-1/2, m+1/2} = \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}} Y_{lm} \chi_+ - \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}} Y_{l, m+1} \chi_-$$

任意兩個角動量相加的通則：

$$j = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2 - 2, \dots, |l_1 - l_2|$$

$$m_j = j, j - 1, j - 2, \dots, -j$$



$$\begin{aligned} \sum_{j=j_1-j_2}^{j_1+j_2} (2j+1) &= 2 \left(\sum_{j=0}^{j_1+j_2} j - \sum_{j=0}^{j_1-j_2-1} j \right) + (j_1+j_2 - (j_1-j_2) + 1) \\ &= (j_1+j_2)(j_1+j_2+1) - (j_1-j_2-1)(j_1-j_2) + 2j_2+1 \quad (20.7.24) \\ &= (j_1+j_2)^2 - (j_1-j_2)^2 + 2j_1+2j_2+1 \\ &= 2j_1(2j_2+1) + 2j_2+1 = (2j_1+1)(2j_2+1). \end{aligned}$$

特別有用的是兩個自旋角動量的相加。例如兩顆電子的總自旋。

兩個電子的自旋狀態是一個四維空間。

很明顯可以以個別電子的 S_{1z}, S_{2z} 的本徵態為基底： $|\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle$ 。

我們也可以總自旋 S^2, S_z 的本徵態做基底 $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$



$$j = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2 - 2, \dots, |l_1 - l_2|$$

$$m_j = j, j - 1, j - 2, \dots, -j$$

$$\frac{1}{2} \otimes \frac{1}{2} = 1 \oplus 0.$$

$$|S = 0, S_z = 0\rangle$$

$$|S = 1, S_z = 1\rangle$$

$$|S = 1, S_z = 0\rangle$$

$$|S = 1, S_z = -1\rangle$$

兩組基底互為線性組合：

$$|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\downarrow\rangle)$$

$$|1,1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle$$

$$|1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\rangle)$$

$$|1,-1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle$$

4正好等於3($S = 1$ 的態的維度)加1($S = 0$ 的態的維度)。

補充推導：

S^2, S_z 的本徵態 $|s, m_s\rangle$ 是 $|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle$ 的線性組合：

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$$

$$S_z = S_{1z} + S_{2z}$$

總自旋 S_z 最大的態是 $|\uparrow\uparrow\rangle$ $m_s = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$

Raising operators S_+ 作用於 $|\uparrow\uparrow\rangle$ 應該無法再增加 S_z 。

$$S_+|\uparrow\uparrow\rangle = 0$$

這樣無法再以 S_+ 昇 S_z 的態，若它的 $m_s = 1$ ，則 $s = 1$ 。

s 也可以直接算：

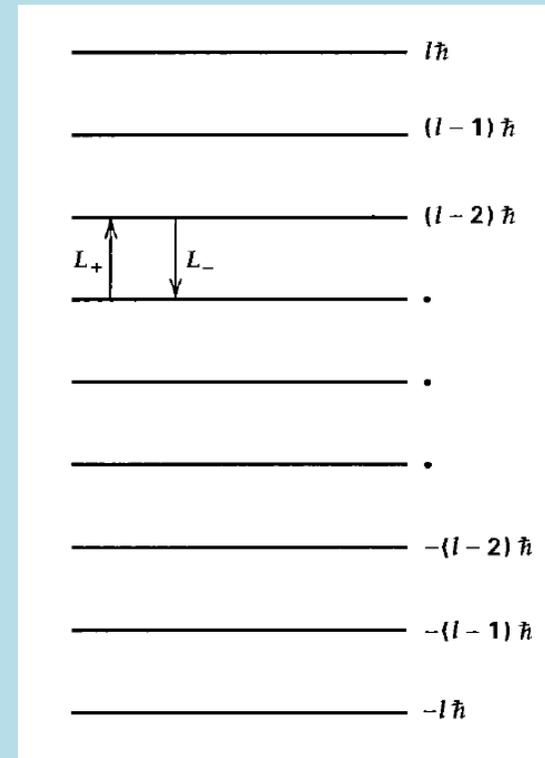
$$S_-S_+ = (S_x - iS_y)(S_x + iS_y) = S_x^2 + S_y^2 + i[S_x, S_y] = S^2 - S_z^2 - \hbar S_z$$

左手邊作用於 $|\uparrow\uparrow\rangle$ 為零，因此：

$$S^2|\uparrow\uparrow\rangle = (S_z^2 + \hbar S_z)|\uparrow\uparrow\rangle = 1(1+1)\hbar|\uparrow\uparrow\rangle \quad s = 1$$

$$|s = 1, m_s = 1\rangle = |1, 1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle$$

$$|s = 1, m_s = -1\rangle = |1, -1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle$$



接著可以用Lowering, Raising operators S_{\pm} ，來從 $|1,1\rangle$ 得到 $|1,0\rangle$ 。

$$|1,0\rangle = S_- |1,1\rangle = (S_{1-} + S_{2-})|\uparrow\uparrow\rangle$$

$$= S_{1-}|\uparrow\uparrow\rangle + S_{2-}|\uparrow\uparrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\rangle)$$

而與 $|1,0\rangle$ 正交的狀態即是 $|0,0\rangle$ ：

$$|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\downarrow\rangle)$$

可以驗證：

$$S_- |0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} S_- (|\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\downarrow\rangle) = 0$$

$$S_+ |0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} S_+ (|\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\downarrow\rangle) = 0$$

唯一無法昇也無法降 S_z 的態即是 $|0,0\rangle$ 。

與SL coupling大小接近的，還有另一個相對論效應：

相對論能量不再是 $p^2/2m$ 。

$$E = \sqrt{m^2c^4 + p^2c^2} = mc^2 \left(1 + \frac{p^2}{m^2c^2} \right)^{1/2}$$

電子速度不大時，此式可以對 $\frac{p^2}{m^2c^2}$ 展開：

$$E \sim mc^2 + \frac{p^2}{2m} - \frac{(p^2)^2}{8m^3c^2}$$

應用於氫原子中的電子：

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\lambda\hat{H}_1 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2m^2c^2} \frac{\vec{S} \cdot \vec{L}}{r^3} - \frac{(p^2)^2}{8m^3c^2}$$

這兩項幾乎就是所有的、領先的相對論效應。

12-1 RELATIVISTIC KINETIC ENERGY EFFECTS

The relativistic expression for the kinetic energy of the electron is

$$K = \sqrt{(\mathbf{p}c)^2 + (m_e c^2)^2} - m_e c^2 \approx \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} - \frac{1}{8} \frac{(\mathbf{p}^2)^2}{m_e^3 c^2} + \dots \quad (12-2)$$

The second term is the perturbation we want to consider. It gives rise to

$$H_1 = -\frac{1}{2} \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} \right)^2 \frac{1}{m_e c^2} \quad (12-3)$$

$$H_1 = -\frac{1}{8} \frac{(\mathbf{p}^2)^2}{m_e^3 c^2} = -\frac{1}{2m_e c^2} \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} \right)^2 = -\frac{1}{2m_e c^2} \left(H_0 + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \left(H_0 + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \quad (12-8)$$

if we neglect reduced mass effects in H_1 . We can now evaluate

$$\begin{aligned} \langle \phi_{nlm} | H_1 | \phi_{nlm} \rangle &= -\frac{1}{2m_e c^2} \left\langle \phi_{nlm} \left| \left(H_0 + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \left(H_0 + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \right| \phi_{nlm} \right\rangle \\ &= -\frac{1}{2m_e c^2} \left[E_n^2 + 2E_n \left\langle \phi_{nlm} \left| \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right| \phi_{nlm} \right\rangle + \left\langle \phi_{nlm} \left| \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right)^2 \right| \phi_{nlm} \right\rangle \right] \\ &= -\frac{1}{2m_e c^2} \left\{ \left[\frac{m_e c^2 (Z\alpha)^2}{2n^2} \right]^2 - 2 \left[\frac{m_e c^2 (Z\alpha)^2}{2n^2} \right] \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z}{a_0 n^2} \right) \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{2Z^2}{a_0^2 n^3 (2l+1)} \right\} \\ &= -\frac{1}{2} m_e c^2 (Z\alpha)^2 \left[\frac{2(Z\alpha)^2}{n^3 (2l+1)} - \frac{3(Z\alpha)^2}{4n^4} \right] \end{aligned} \quad (12-9)$$

注意結果只與軌道角動量量子數 l 有關！

RELATIVISTIC KINETIC ENERGY EFFECTS

$$\langle H' \rangle = -|E_n| \frac{\alpha^2 Z^2}{4n^2} \left(\frac{8n}{2l+1} - 3 \right) \xrightarrow{l=1} -|E_2| \frac{7\alpha^2}{48}$$

總相對論修正：SL+動能修正

$$\xrightarrow{l=0} -|E_2| \frac{13\alpha^2}{16} + |E_2| \frac{\alpha^2}{2} = -|E_2| \frac{5\alpha^2}{16}$$

$$|j = 3/2\rangle, 2p_{3/2}$$

$$|E_2| \frac{\alpha^2}{12} - |E_2| \frac{7\alpha^2}{48} = -|E_2| \frac{\alpha^2}{16}$$

Darwin Term

$$|j = 1/2\rangle, 2p_{1/2}$$

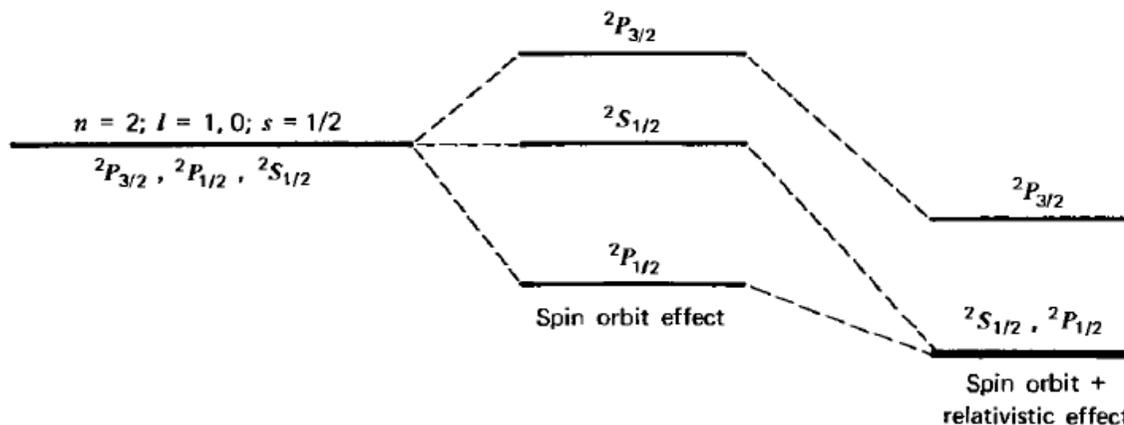
$$-|E_2| \frac{\alpha^2}{6} - |E_2| \frac{7\alpha^2}{48} = -|E_2| \frac{5\alpha^2}{16}$$

$$|j = \frac{1}{2}, l = 0\rangle, 2s_{1/2}$$

$$0 - |E_2| \frac{5\alpha^2}{16} = -|E_2| \frac{5\alpha^2}{16}$$

$$E_{nlj}(\text{spin-orbit} + \text{rel.}) = -|E_n| \left[1 + \left(\frac{Z\alpha}{2n} \right)^2 \left(\frac{4n}{j + \frac{1}{2}} - 3 \right) \right] \quad \left(j = l \pm \frac{1}{2} \right)$$

總相對論修正只與j有關！



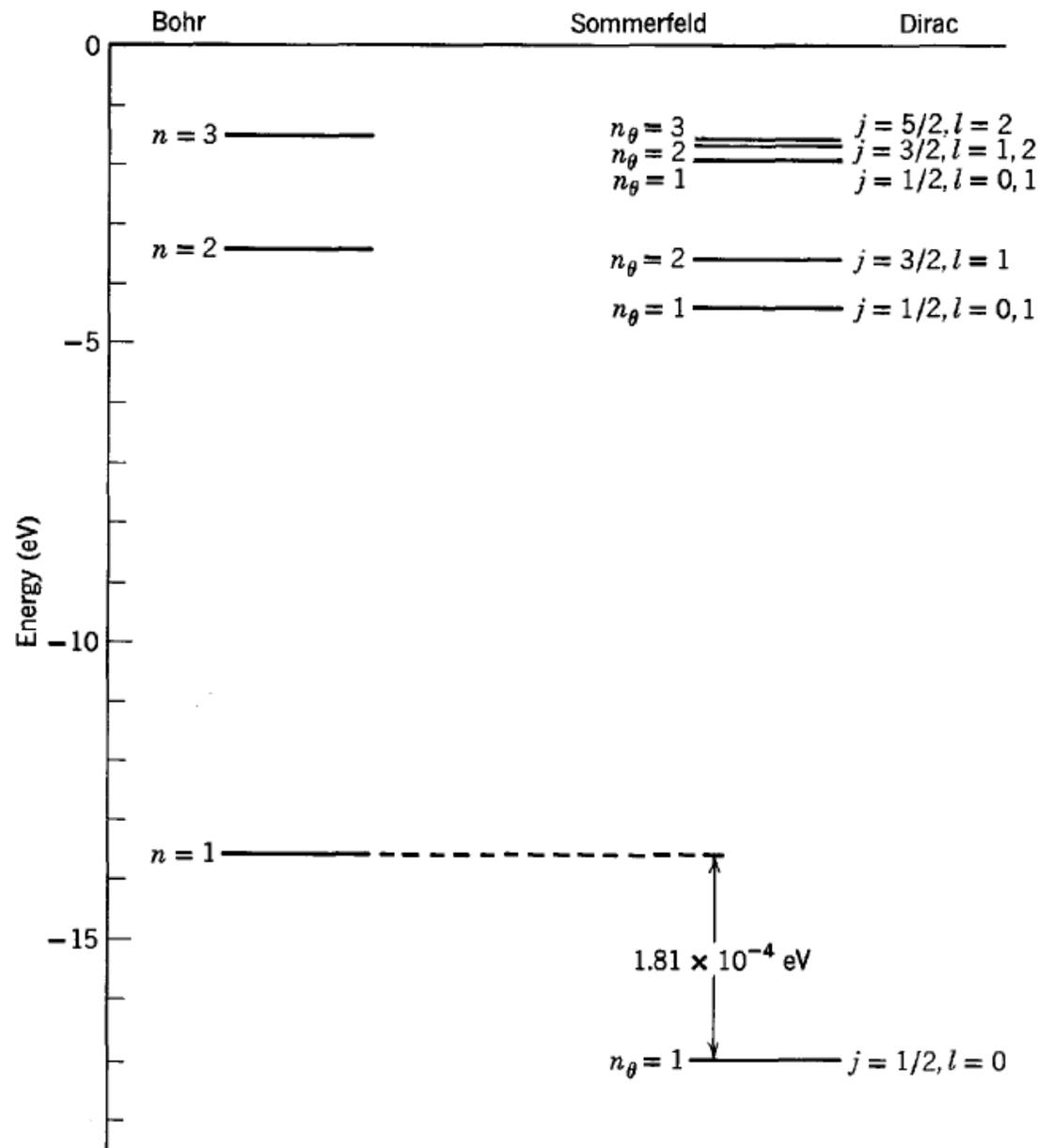


Figure 8-11 The energy levels of the hydrogen atom for $n = 1, 2, 3$ according to Bohr, Sommerfeld, and Dirac. The displacements of the Sommerfeld and Dirac levels from those given by Bohr have been exaggerated by a factor of $(1/\alpha)^2 \simeq (137)^2 \simeq 1.88 \times 10^4$.

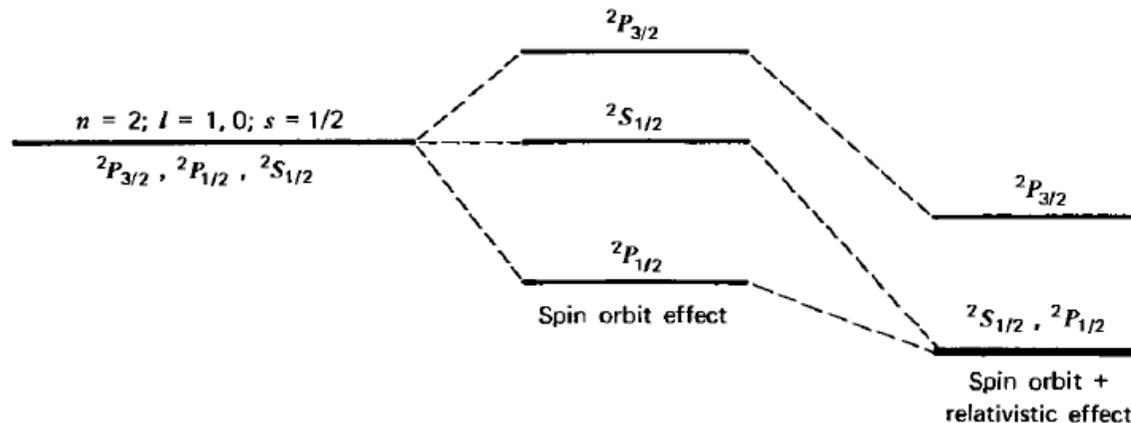


Figure 12-1 Splitting of the $n = 2$ levels by (1) the spin-orbit coupling (which leaves the S state unaffected) and (2) the relativistic effect. The final degeneracy of the $^2S_{1/2}$ and $^2P_{1/2}$ states is actually lifted by quantum electrodynamic effects. The tiny upward shift of the $^2S_{1/2}$ state is called the Lamb shift.

It follows that the energy shift is

$$\Delta E = \frac{1}{4} m_e c^2 (Z\alpha)^4 \frac{\begin{Bmatrix} \ell \\ -\ell - 1 \end{Bmatrix}}{n^3 l(l + 1/2)(l + 1)}$$

valid for $l \neq 0$. When the effects of H_1 and H_2 are combined we get

$$\Delta E = \frac{1}{4} m_e c^2 (Z\alpha)^4 \left(\frac{1}{j + 1/2} - \frac{3}{4n} \right) \quad (12-16)$$

valid for both values of $l = j \pm 1/2$ and also for $l = 0$.

The splitting is depicted graphically in Fig. 12-1. A very interesting result is that the corrections add up in a manner that leaves the $^2P_{1/2}$ and the $^2S_{1/2}$ states degenerate. A more careful discussion, using the relativistic Dirac equation, does not alter this result. In 1947, a very delicate microwave absorption experiment carried out by Lamb and Retherford showed that there was, indeed, a tiny splitting of the two levels. The magnitude of the splitting, of order $m_e c^2 (Z\alpha)^4 \alpha \log \alpha$, could be explained by the additional interaction of the electron with its own electromagnetic field—that is, as a self-energy effect. These matters are outside of the scope of this book.