Homework13 答案

December 16, 2020

1. 假设哈密顿量为

$$H = \begin{bmatrix} (1-\epsilon) & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \epsilon \\ 0 & \epsilon & 2 \end{bmatrix}$$

其中ϵ为一小量。
(1) 严格求解H的本征值，并展开到ϵ的二阶。
(2) 微扰法求非简并能级的近似能量本征值到二阶。
(3) 求简并能级的近似能量到一阶。

解：（1）求能级精确解。设H的本征矢为$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$, 对应的本征值为E，则本征方程为

$$\begin{pmatrix} 1-\epsilon & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \epsilon \\ 0 & \epsilon & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$$

解得

$$\begin{aligned} E_1 &= 1-\epsilon \\ E_2 &= \frac{1}{2}(3-\sqrt{1+4\epsilon^2}) \approx 1-\epsilon^2 \\ E_3 &= \frac{1}{2}(3+\sqrt{1+4\epsilon^2}) \approx 2+\epsilon^2 \end{aligned}$$

(2) 对于求解某一条能级修正，我们只需要判断该能级是否简并即可，而不需要考虑其他能级的简并情况。如果该能级非简并，我们可以直接用非简并微扰方法求解；如果该能级简并，则用简并微扰方法求解。

在不加微扰的情况下，系统有两个能级，$E_1^{(0)} = E_2^{(0)} = 1$，二重简并；$E_3^{(0)} = 2$，无简并。加上微扰项

$$H' = \begin{bmatrix} -\epsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon \\ 0 & \epsilon & 0 \end{bmatrix}$$

对于$E_1^{(0)}$，我们需要用简并微扰方法求解；对于$E_3^{(0)}$，我们可以用非简并微扰方法求解。利用非简并微扰论二级近似公式

$$E_n = E_n^{(0)} + H'_{nn} + \sum_k{}' \frac{|H'_{kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

得到E_3的近似能量本征值

$$\begin{aligned} E_3 &= E_3^{(0)} + H'_{33} + \frac{|H'_{13}|^2}{E_3^{(0)} - E_1^{(0)}} + \frac{|H'_{23}|^2}{E_3^{(0)} - E_2^{(0)}} \\ &= 2 + \epsilon^2 \end{aligned}$$

(3) 用简并微扰方法求解E_1到一级近似. 设零级近似波函数$\psi^{(0)} = \begin{pmatrix} a \\ b \\ 0 \end{pmatrix}$, a,b 满足方程

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} H'_{11} - E_1^{(1)} & H'_{12} \\ H'_{21} & H'_{22} - E_1^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} &= 0 \\ \begin{pmatrix} -\epsilon - E_1^{(1)} & 0 \\ 0 & -E_1^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} &= 0 \end{aligned}$$

解得

$$\begin{aligned} E_1^{(1)} &= -\epsilon \\ E_2^{(1)} &= 0 \end{aligned}$$

因此

$$\begin{aligned} E_1 &\approx 1 - \epsilon \\ E_2 &\approx 1 \end{aligned}$$

2 粒子在二维方形无限深势阱(边长为a)中运动。

(1) 写出能级和能量本征函数。

(2) 加上微扰$H' = \lambda xy$, 求给出粒子发光的最低几个频率。

注：此题的微扰定义得不清楚，导致选取不同的坐标系，微扰不同

解：第一种情况，选取势场为

$$V(x,y) = \begin{cases} 0, & 0 \le x, y \le a \\ \infty, & others \end{cases}$$

(1) $H^{(0)}$的本征值和波函数为

$$\begin{aligned} E_{n_1 n_2}^{(0)} &= \frac{(n_1^2 + n_2^2)\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \\ \psi_{n_1 n2}^{(0)} &= \frac{2}{a} sin\frac{n_1\pi}{a} x sin\frac{n_2\pi}{a} y, \quad 0 \le x, y \le a \\ n_1, n_2 &= 1, 2, \cdots \end{aligned}$$

(2) 微扰为

$$H' = \lambda xy$$

基态能级是非简并的，能级和本征函数为

$$\begin{aligned} E_{11}^{(0)} &= \frac{2\pi^2\hbar^2}{ma^2} \\ \psi_{11}^{(0)} &= \frac{2}{a} sin\frac{\pi}{a} x sin\frac{\pi}{a} y, \quad 0 \le x, y \le a \end{aligned}$$

基态能级的一级修正为

$$\begin{aligned} E_{11}^{(1)} &= \langle \psi_{11}^{(0)} | H' | \psi_{11}^{(0)} \rangle \\ &= \frac{4\lambda}{a^2} \int_0^a \int_0^a xy sin^2 \frac{\pi x}{a} sin^2 \frac{\pi y}{a} dxdy = \frac{\lambda}{4} a^2 \end{aligned}$$

而第一基发态能级是二度简并的，能级和本征函数为

$$\begin{aligned} E_1^{(0)} &\equiv E_{12}^{(0)} = \frac{5\pi^2\hbar^2}{ma^2} \\ \phi_1 &\equiv \psi_{12}^{(0)} = \frac{2}{a} sin\frac{\pi}{a} x sin\frac{2\pi}{a} y, \quad 0 \le x, y \le a \\ E_2^{(0)} &\equiv E_{21}^{(0)} = \frac{5\pi^2\hbar^2}{ma^2} \\ \phi_2 &\equiv \psi_{21}^{(0)} = \frac{2}{a} sin\frac{2\pi}{a} x sin\frac{\pi}{a} y, \quad 0 \le x, y \le a \end{aligned}$$

设零级近似波函数$\psi_1^{(0)} = a\phi_1 + b\phi_2 = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$, a,b 满足方程

$$\begin{pmatrix} H'_{11} - E_1^{(1)} & H'_{12} \\ H'_{21} & H'_{22} - E_1^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = 0$$

其中

$$\begin{aligned} H'_{11} &= \langle \phi_1 | \lambda xy | \phi_1 \rangle = \frac{\lambda a^2}{4} \\ H'_{12} &= \langle \phi_1 | \lambda xy | \phi_2 \rangle = \frac{256\lambda a^2}{81\pi^4} \\ H'_{21} &= \langle \phi_2 | \lambda xy | \phi_1 \rangle = \frac{256\lambda a^2}{81\pi^4} \\ H'_{22} &= \langle \phi_2 | \lambda xy | \phi_2 \rangle = \frac{\lambda a^2}{4} \end{aligned}$$

解得

$$E_1^{(1)} = \frac{\lambda a^2}{4}(1 \pm \frac{1024}{81\pi^4})$$

因此得到第一激发态劈裂能级

$$\begin{aligned} E_1 &\approx \frac{5\pi^2\hbar^2}{ma^2}+\frac{\lambda a^2}{4}(1-\frac{1024}{81\pi^4}) \\ E_2 &\approx \frac{5\pi^2\hbar^2}{ma^2}+\frac{\lambda a^2}{4}(1+\frac{1024}{81\pi^4}) \end{aligned}$$

粒子发光的最低几个频率为

$$\begin{aligned} \omega_1 &= E_1-E_{11}=\frac{3\pi^2\hbar}{ma^2}-\frac{256\lambda a^2}{81\pi^4} \\ \omega_2 &= E_2-E_{11}=\frac{3\pi^2\hbar}{ma^2}+\frac{256\lambda a^2}{81\pi^4} \end{aligned}$$

<u>第二种情况</u>，选取势场为

$$V(x,y)=\begin{cases} 0, & -\frac{a}{2}\le x,y\le\frac{a}{2} \\ \infty, & others \end{cases}$$

(1) $H^{(0)}$的本征值和波函数为

$$\begin{aligned} E^{(0)}_{n_1n_2} &= \frac{(n_1^2+n_2^2)\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \\ \psi^{(0)}_{n_1n2} &= \frac{2}{a}sin\frac{n_1\pi}{a}(x+\frac{a}{2})sin\frac{n_2\pi}{a}(y+\frac{a}{2}), \quad 0\le x,y\le a \\ n_1,n_2 &= 1,2,\cdots \end{aligned}$$

(2) 基态能级的一级修正为

$$E^{(1)}_{11} = \langle\psi^{(0)}_{11}|H'|\psi^{(0)}_{11}\rangle=0$$

对于第一基发态，计算得到

$$\begin{aligned} H'_{11} &= 0 \\ H'_{12} &= \frac{256\lambda a^2}{81\pi^4} \\ H'_{21} &= \frac{256\lambda a^2}{81\pi^4} \\ H'_{22} &= 0 \end{aligned}$$

解得

$$E^{(1)}_1 = \pm\frac{\lambda a^2}{4}\frac{1024}{81\pi^4}$$

因此得到第一激发态劈裂能级

$$\begin{aligned} E_1 &\approx \frac{5\pi^2\hbar^2}{ma^2}-\frac{\lambda a^2}{4}\frac{1024}{81\pi^4} \\ E_2 &\approx \frac{5\pi^2\hbar^2}{ma^2}+\frac{\lambda a^2}{4}\frac{1024}{81\pi^4} \end{aligned}$$

粒子发光的最低几个频率为

$$\begin{aligned}
\omega_1 &= E_1 - E_{11}^{(0)} = \frac{3\pi^2\hbar}{ma^2} - \frac{256\lambda a^2}{81\pi^4} \\
\omega_2 &= E_2 - E_{11}^{(0)} = \frac{3\pi^2\hbar}{ma^2} + \frac{256\lambda a^2}{81\pi^4}
\end{aligned}$$

3 苯分子（苯环）的自由电子模型认为电子在一个环上运动（半径为R）。
(1) 如果是自由运动，写出能级与能量本征函数。
(2) 电子会受到微扰$H' = -V_0 cos(6\phi)$. 请写出能级到一级修正。找出发生能级劈裂的能级。

解：(1) 在环上自由电子的哈密顿量为

$$H^{(0)} == \frac{L_z^2}{2\mu R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}\frac{d^2}{d\varphi^2}$$

能量本征值和本征函数分别为

$$\begin{aligned}
\phi_m^{(0)}(\varphi) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \\
E_m^{(0)} &= \frac{m^2\hbar^2}{2\mu R^2} \\
m &= 0, \pm 1, \pm 2, \cdots
\end{aligned}$$

(2) 除了基态（m=0）非简并之外，其他能级均为二度简并。规定$m > 0$，设零级近似波函数$\psi_m^{(0)} = a\phi_m + b\phi_{-m} = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$, a,b 满足方程

$$\begin{pmatrix} H'_{m,m} - E_m^{(1)} & H'_{m,-m} \\ H'_{-m,m} & H'_{-m,-m} - E_m^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = 0$$

其中

$$\begin{aligned}
H'_{m,m} &= \langle \phi_m | H' | \phi_m \rangle = 0 \\
H'_{-m,-m} &= \langle \phi_{-m} | H' | \phi_{-m} \rangle = 0 \\
H'_{-m,m} &= \langle \phi_{-m} | H' | \phi_m \rangle = -\frac{V_0}{4\pi} \int_0^{2\pi} (e^{i(2m+6)\varphi} + e^{i(2m-6)\varphi}) d\varphi \\
&= -\frac{V_0}{2}\delta_{m,3} \\
H'_{m,-m} &= \langle \phi_m | H' | \phi_{-m} \rangle = -\frac{V_0}{2}\delta_{m,3}
\end{aligned}$$

化简后得到

$$\begin{pmatrix} -E_m^{(1)} & -\frac{V_0}{2}\delta_{m,3} \\ -\frac{V_0}{2}\delta_{m,3} & -E_m^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = 0$$

解得

$$E_m^{(1)} = \pm\frac{V_0}{2}\delta_{m,3}$$

可知当$m \neq 3$时，能级一级微弱修正为0。只有$m = 3$时，对应能级在一级微扰下分裂。

4.(1)写出$l = 2$时，L^2, J^2, J_z的共同本征态，表示成L^2, L_z, S^2, S_z的共同本征态的叠加（一一列出所有态，共10个）

(2)写出$j = 1/2$的L^2, J^2, J_Z的共同本征态。

解：(1)由于$l = 2$,则总角动量量子数j可以有两种取值，$j = 5/2$或者$j = 3/2$，

$$\begin{aligned} j &= 5/2, m_j = -5/2, -3/2, \cdots, 3/2, 5/2. \\ j &= 3/2, m_j = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2. \end{aligned}$$

以上总共有10种状态，$|l, j, m_j\rangle$表示成L^2, L_z, S^2, S_z的共同本征态的$|l, m, m_s\rangle$的叠加：

当$j = 5/2$, $m = m_j - 1/2$, $m_j = -5/2, -3/2, -1/2, 1/2, 3/2, 5/2$

$$\phi_{2,5/2,m_j} = \frac{1}{\sqrt{5}}\begin{pmatrix} \sqrt{3+m}Y_{l,m} \\ \sqrt{2-m}Y_{l,m+1} \end{pmatrix} \tag{1}$$

也可以用CG系数表示

$$|2, 5/2, m_j\rangle = \sqrt{\frac{\frac{5}{2}+m_j}{5}}\,|2, m, 1/2\rangle + \sqrt{\frac{\frac{5}{2}-m_j}{5}}\,|2, m+1, -1/2\rangle \tag{2}$$

当$j = 3/2$, 定义$m = m_j - 1/2$, $m_j = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2$

$$\phi_{2,3/2,m_j} = \frac{1}{\sqrt{5}}\begin{pmatrix} -\sqrt{2-m}Y_{l,m} \\ \sqrt{3+m}Y_{l,m+1} \end{pmatrix} \tag{3}$$

$$|2, 3/2, m_j\rangle = -\sqrt{\frac{\frac{5}{2}-m_j}{5}}\,|2, m_j-1/2, 1/2\rangle + \sqrt{\frac{\frac{5}{2}+m_j}{5}}\,|2, m_j+1/2, -1/2\rangle \tag{4}$$

(2)当自旋与轨道角动量‘同向’时，$j = l + 1/2$, 因而有$l = 0$

$$|0, 1/2, 1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2l+1}}\left(\sqrt{l+m+1}Y_{l,m}\,|+\rangle + \sqrt{l-m}Y_{l,m+1}\,|-\rangle\right) \tag{5}$$

$$= Y_{00}\,|+\rangle$$

其中$m_j = 1/2, m = 0, m+1 = 1$ (6)

$$\begin{aligned} |0, 1/2, -1/2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2l+1}}\left(\sqrt{l+m+1}Y_{l,m}\,|+\rangle + \sqrt{l-m}Y_{l,m+1}\,|-\rangle\right) \\ &= Y_{00}\,|-\rangle \end{aligned}$$

其中$m_j = -1/2, m = -1, m+1 = 0$ (7)

当自旋与轨道角动量反向时，$j=l-1/2$,因而有$l=1$且$m_j=\pm 1/2$

$$|1,1/2,m_j\rangle=\frac{1}{\sqrt{2l+1}}\left(-\sqrt{l-m}Y_{l,m}\,|+\rangle+\sqrt{l+m+1}Y_{l,m+1}\,|-\rangle\right)$$

$$\begin{aligned}
m_j &= 1/2, m=0, |1,1/2,1/2\rangle=\frac{1}{\sqrt{3}}(-Y_{10}\,|+\rangle+\sqrt{2}Y_{11}\,|-\rangle)\\
m_j &= -1/2, m=-1, |1,1/2,-1/2\rangle=\frac{1}{\sqrt{3}}(-\sqrt{2}Y_{1-1}\,|+\rangle+Y_{10}\,|-\rangle)
\end{aligned}$$

5.某电子的波函数的角度部分为$Y_{l0}\chi_{1/2}$, 其中$\chi_{1/2}$表示自旋处于$|+,z\rangle$. 计算J^2的期望值，可能测量值和相应几率。

解：因为$\vec{L}^2,L_z,\vec{S}^2,S_z$相互对易，所以它们的共同本征矢$|l,m,s,s_z\rangle$组成一套正交归一的完备基。以这些本征矢作为基矢的表象称之为非耦合表象。另一方面，$\vec{J}^2,J_z,\vec{L}^2,\vec{S}^2$也相互对易，它们有共同本征矢$|l,s,j,m_j\rangle_c$, 其表象称之为耦合表象($\vec{J}$为总角动量, 为区分方便我们用下角标$c$来区分耦合表象基矢)。总角动量量子数$j$取值为$l+s,l+s-1,\cdots,|l-s|$. 对于一般的自旋轨道耦合，$s=\frac{1}{2}$, $j=l\pm\frac{1}{2}$.

方法一，<u>直接计算</u>

电子波函数对应非耦合表象下的基矢$|l,0,1/2,1/2\rangle$. 在自旋S_z表象下，可以写成两分量形式

$$|l0\rangle\otimes\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}|l0\rangle\\0\end{pmatrix}$$

.

直接计算$\vec{J}^2$的期望值

$$\begin{aligned}
\langle\vec{J}^2\rangle &= \langle(\vec{L}+\vec{S})^2\rangle=\langle\vec{L}^2+\vec{S}^2+2\vec{S}\cdot\vec{L}\rangle\\
&= [l(l+1)+\frac{3}{4}]\hbar^2+\hbar\begin{pmatrix}\langle l,0|, & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}L_z & L^+\\ L^- & -L_z\end{pmatrix}\begin{pmatrix}|l,0\rangle\\0\end{pmatrix}\\
&= [l(l+1)+\frac{3}{4}]\hbar^2+\hbar(\langle l,0|L_z|l,0\rangle)\\
&= [l(l+1)+\frac{3}{4}]\hbar^2
\end{aligned}$$

(注意，$\langle\vec{J}^2\rangle\neq\langle\vec{L}^2+\vec{S}^2\rangle$)

如果$l=0$, 则总角动量量子数j的可能取值为$\frac{1}{2}$, $\vec{J}^2$的期望值为$\frac{3}{4}\hbar^2$. 可能测量值为$\frac{3}{4}\hbar^2$,概率为1.

若$l\neq 0$, 则总角动量量子数j的可能取值为$l+\frac{1}{2},l-\frac{1}{2}$, $\vec{J}^2$的可能测量值为$(l+\frac{1}{2})(l+\frac{3}{2})\hbar^2,(l+\frac{1}{2})(l-\frac{1}{2})\hbar^2$.

设$\vec{J}^2$取$(l+\frac{1}{2})(l+\frac{3}{2})\hbar^2$概率为$p$, 则有

$$p(l+\frac{1}{2})(l+\frac{3}{2})\hbar^2+(1-p)(l+\frac{1}{2})(l-\frac{1}{2})\hbar^2=[l(l+1)+\frac{3}{4}]\hbar^2$$

解得$p=\frac{l+1}{2l+1}$. 故$\vec{J}^2$取$(l+\frac{1}{2})(l+\frac{3}{2})\hbar^2,(l+\frac{1}{2})(l-\frac{1}{2})\hbar^2$概率分别为$\frac{l+1}{2l+1},\frac{l}{2l+1}$

方法二，将非耦合表象下的波函数按照耦合表象下的基矢展开

因为$|l,m=0,s=\frac{1}{2},s_z=\frac{1}{2}\rangle$是$J_z$的本征态$(m_j=\frac{1}{2})$，$j$只能取$l+1/2$和$l-1/2$两种可能值，所以可以展开为$|l,\frac{1}{2},l+\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle_c,|l,\frac{1}{2},l-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle_c$的叠加

$$|l,0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle=c_1|l,\frac{1}{2},l+\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle_c+c_2|l,\frac{1}{2},l-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle_c$$

其中

$$\begin{aligned}c_1 &= {}_c\langle l,\frac{1}{2},l+\frac{1}{2},\frac{1}{2}|l,0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle=(\frac{l+1}{2l+1})^{\frac{1}{2}}\\ c_2 &= {}_c\langle l,\frac{1}{2},l-\frac{1}{2},\frac{1}{2}|l,0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle=-(\frac{l}{2l+1})^{\frac{1}{2}}\end{aligned}$$

系数c_1,c_2可以直接从耦合表象与非耦合表象关系的公式看出来。

$\vec{J}^2$作用到本征矢$|l,s=1/2,j=l+\frac{1}{2},m_j=\frac{1}{2}\rangle_c$，$|l,s=1/2,j=l-\frac{1}{2},m_j=\frac{1}{2}\rangle_c$的本征值依次为$(l+\frac{1}{2})(l+\frac{3}{2})\hbar^2,(l+\frac{1}{2})(l-\frac{1}{2})\hbar^2$, 对应的取值概率即为系数的模方$\frac{l+1}{2l+1}$, $\frac{l}{2l+1}$。

6.在ϕ_{ljm_j}下计算S_z的期望值。

解：S_z的期望值应该分为两部分去讨论，即$j=l+1/2$和$j=l-1/2$

当$j=l+1/2$时，

$$\phi_{ljm_j}=\frac{1}{\sqrt{2l+1}}\left(\sqrt{l+m+1}Y_{l,m}\left|+\right\rangle+\sqrt{l-m}Y_{l,m+1}\left|-\right\rangle\right)$$

$$\begin{aligned}\langle S_z\rangle &= \phi^{\dagger}_{ljm_j}S_z\phi_{ljm_j}=\frac{1}{2l+1}[(l+m+1)-(l-m)]\frac{\hbar}{2}\\ &= \frac{2m+1}{2l+1}\frac{\hbar}{2}\end{aligned}\tag{8}$$

当$j=l-1/2$时，

$$\phi_{ljm_j}=\frac{1}{\sqrt{2l+1}}\left(-\sqrt{l-m}Y_{l,m}\left|+\right\rangle+\sqrt{l+m+1}Y_{l,m+1}\left|-\right\rangle\right)$$

$$\begin{aligned}\langle S_z\rangle &= \phi^{\dagger}_{ljm_j}S_z\phi_{ljm_j}=\frac{1}{2l+1}[(l-m)-(l+m+1)]\frac{\hbar}{2}\\ &= -\frac{2m+1}{2l+1}\frac{\hbar}{2}\end{aligned}\tag{9}$$

7.氢原子的能级有相对论修正：动能$T=\frac{p^2}{2m}-\frac{p^4}{8m^3c^2}+\cdots$.

(1) 阅读Griffiths书相关内容;

(2) 选取好量子数，把修正与自旋轨道角动量耦合带来的修正合并。

(此题供阅读).

解：考虑相对论修和自旋轨道耦合带来的修正，体系的哈密顿量为

$$\hat{H} = \hat{H}_0+\hat{H}'$$

$$
\begin{aligned}
\hat{H}_0 &= \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r} \\
\hat{H}' &= -\frac{\hat{p}^4}{8m^3c^2} + \xi(r)\vec{S}\cdot\vec{L} \\
\xi(r) &= \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr} = \frac{e^2}{2m^2c^2}\frac{1}{r^3}
\end{aligned}
$$

除了基态以外，H_0的本征能量E_n是n^2度简并的。求解简并微扰的能级修正时，需要解关于H'的久期方程（久期方程的根即为简并能级的一级修正）。由于$[\vec{J},\vec{S}\cdot\vec{L}]=0,[\vec{L}^2,\vec{S}\cdot\vec{L}]=0,[\vec{S}^2,\vec{S}\cdot\vec{L}]=0,[\vec{L},\vec{S}\cdot\vec{L}]\neq 0,[\vec{S},\vec{S}\cdot\vec{L}]\neq 0$, $\vec{L},\vec{S}$不再是守恒量，而$\vec{J}$却是守恒量。如果选取非耦合表象，H'非对角项有非零值，这必然增加了计算量。而H'在耦合表象中是对角的。因此选取耦合表象，H'的对角元恰好是能级的一级修正。

设耦合表象的本征态为$|n,l,s,j,j_z\rangle$(j为总角动量的好量子数)。计算能级修正，我们需要先对微扰项做一下变换处理

$$
\begin{aligned}
H' &= -\frac{1}{2mc^2}(\frac{p^2}{2m})^2 + \frac{1}{2}\xi(r)(\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2) \\
&= -\frac{1}{2mc^2}(H_0 + \frac{e^2}{r})^2 + \frac{1}{2}\xi(r)(\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2) \\
&= -\frac{1}{2mc^2}[H_0^2 + \frac{e^4}{r^2} + e^2(H_0\frac{1}{r} + \frac{1}{r}H_0)] + \frac{1}{2}\xi(r)(\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2)
\end{aligned}
$$

利用上式计算H'的对角元

$$
\begin{aligned}
E_n^{(1)} &= \langle n,l,s,j,j_z|H'|n,l,s,j,j_z\rangle \\
&= -\frac{1}{2mc^2}\langle n,l,s,j,m_j|[H_0^2 + \frac{e^4}{r^2} + e^2(H_0\frac{1}{r} + \frac{1}{r}H_0)]|n,l,s,j,m_j\rangle \\
&\quad + \langle n,l,s,j,m_j|\frac{1}{2}\xi(r)(\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2)|n,l,s,j,m_j\rangle \\
&= -\frac{1}{2mc^2}[E_n^{(0)2} + e^4\langle\frac{1}{r^2}\rangle + 2e^2E_n^{(0)2}\langle\frac{1}{r}\rangle] \\
&\quad + \frac{[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}]\hbar^2e^2}{4m^2c^2}\langle\frac{1}{r^3}\rangle
\end{aligned}
$$

其中$E_n^{(0)} = -\frac{e^2}{2an^2}$, 利用Kramer递推公式

$$
\frac{\lambda+1}{n^2}\langle r^\lambda\rangle - (2\lambda+1)a\langle r^{\lambda-1}\rangle + \frac{\lambda}{4}[g(2l+1)^2 - \lambda^2]a^2\langle r^{\lambda-2}\rangle = 0
$$

我们可解得

$$
\begin{aligned}
\langle\frac{1}{r}\rangle &= \frac{1}{n^2a} \\
\langle\frac{1}{r^2}\rangle &= \frac{1}{(l+1/2)n^3}\frac{1}{a^2} \\
\langle\frac{1}{r^3}\rangle &= \frac{1}{l(l+1/2)(l+1)n^3}\frac{1}{a^3}
\end{aligned}
$$

代入上式得

$$\begin{aligned}E_n^{(1)} &= -\frac{1}{2mc^2}[\frac{e^4}{4a^2n^4}-\frac{e^4}{a^2n^4}+\frac{e^4}{(l+1/2)n^3a^2}]+\\&\quad\frac{[j(j+1)-l(l+1)-\frac{3}{4}]\hbar^2e^2}{4m^2c^2}\frac{1}{l(l+1/2)(l+1)n^3}\frac{1}{a^3}\\&= -\frac{e^4}{2mc^2a^2}\frac{1}{n^4}[\frac{2n}{2l+1}-\frac{3}{4}-\frac{n(j(j+1)-l(l+1)-\frac{3}{4})}{2l(l+1/2)(l+1)}]\\&= -\frac{mc^2}{2}(\frac{\alpha}{n})^4[\frac{2n}{2l+1}-\frac{3}{4}-\frac{n(j(j+1)-l(l+1)-\frac{3}{4})}{2l(l+1/2)(l+1)}]\end{aligned}$$

当$j=l+\frac{1}{2}$时,

$$E_n^{(1)}=-\frac{mc^2}{2}(\frac{\alpha}{n})^4[\frac{2n}{(2l+1)}-\frac{3}{4}-\frac{n}{(2l+1)(l+1)}]=-\frac{mc^2}{2}(\frac{\alpha}{n})^4[\frac{n}{l+1}-\frac{3}{4}]$$

当$j=l-\frac{1}{2}$时,

$$E_n^{(1)}=-\frac{mc^2}{2}(\frac{\alpha}{n})^4[\frac{2n}{(2l+1)}-\frac{3}{4}+\frac{n}{l(2l+1)}]=-\frac{mc^2}{2}(\frac{\alpha}{n})^4[\frac{n}{l}-\frac{3}{4}]$$

综上得

$$E_n^{(1)}=-\frac{mc^2}{2}(\frac{\alpha}{n})^4[\frac{n}{j+\frac{1}{2}}-\frac{3}{4}]$$

其中$\alpha=\frac{e^2}{\hbar c}$为精细结构常数.