

Rozdział 38

(U.17) Zastosowania stacjonarnego rachunku zaburzeń

38.1 Struktura subtelna w atomie wodoropodobnym

38.1.1 Hamiltonian i jego dyskusja

Poprzednio badaliśmy atom wodoropodobny, który opisywaliśmy hamiltonianem

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{\beta}{r}, \quad \text{gdzie} \quad \beta = \frac{Z q^2}{4\pi\epsilon_0}. \quad (38.1)$$

Otrzymaliśmy wówczas poziomy energetyczne (badaliśmy tylko widmo dyskretne) oraz funkcje falowe. Nie wzięliśmy pod uwagę całego szeregu poprawek wynikających przede wszystkim z:

- faktu, że elektron jest cząstką o spinie $s = \frac{1}{2}$;
- konieczności uwzględnienia poprawek relatywistycznych.

Aby "poprawić" poprzednie "grube" przybliżenie weźmiemy teraz hamiltonian złożony z następujących składników

$$H = mc^2 + H_0 + H_r + H_{SO}, \quad (38.2)$$

gdzie mc^2 jest energią spoczynkową elektronu, H_0 to hamiltonian atomowy (38.1)

$$H_r = - \frac{\vec{p}^4}{8m^3c^2}, \quad - \text{poprawka relatywistyczna do energii kinetycznej}, \quad (38.3)$$

$$H_{SO} = \frac{1}{2m^2c^2} \left(\frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \right) \vec{L} \cdot \vec{S}, \quad - \text{oddziaływanie spin – orbita}. \quad (38.4)$$

W ostatniej formule $V(r) = -\beta/r$ jest po prostu potencjałem coulombowskim. Poprawka związana z oddziaływaniem spin-orbita jest również natury relatywistycznej, lecz nosi odrębną nazwę. Hamiltonian H dany w (38.1) jest przybliżeniem równania Diraca (w pierwszym rzędzie względem v^2/c^2) dla atomu wodoropodobnego, w układzie odniesienia w którym jądro spoczywa, zaś elektron porusza się dookoła.

Sens fizyczny H_r i H_{SO}

Pochodzenie składników mc^2 i H_r możemy zrozumieć, jeśli weźmiemy relatywistyczne wyrażenie dla energii

$$E = \sqrt{\vec{p}^2 c^2 + m^2 c^4} = mc^2 \sqrt{1 + \frac{\vec{p}^2}{m^2 c^2}}, \quad (38.5)$$

które rozwiniemy w szereg z dokładnością do wyrazów drugiego rzędu

$$E \approx mc^2 \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\vec{p}^2}{m^2 c^2} \right) - \frac{1}{8} \left(\frac{\vec{p}^2}{m^2 c^2} \right)^2 \right] = mc^2 + \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{\vec{p}^4}{8m^3 c^2}. \quad (38.6)$$

Składnik kwadratowy w \vec{p} jest oczywiście operatorem energii kinetycznej "siedzącym" w hamiltonianie atomowym H_0 . Energia spoczynkowa elektronu jest stałym przyczynkiem do wartości własnych energii. Jeżeli więc przesuniemy skalę energetyczną (wybierzemy zero na skali energii tam, gdzie było mc^2), to energię spoczynkową możemy pominąć. Składnik proporcjonalny do \vec{p}^4 to oczywiście człon H_r . Pozostaje więc omówić H_{SO} – oddziaływanie spin–orbita.

Poniższe wyjaśnienie należy potraktować jakościowo i intuicyjnie, nie jest ono ścisłe, bo bazuje na naszych przyzwyczajeniach wynikających z fizyki klasycznej. W układzie spoczynkowym elektronu pole elektromagnetyczne jądra ma niezerowy przyczynnik magnetyczny (transformacja Lorentza pola coulombowskiego). Spin (moment magnetyczny) elektronu sprzęga się z polem magnetycznym. A zatem elektron "widzi" pole magnetyczne

$$\vec{B} = \frac{1}{c^2} \vec{E} \times \vec{v}, \quad (38.7)$$

które wynika z transformacji Lorentza z układu, w którym spoczywa jądro, do układu spoczynkowego elektronu. Ze spinem elektronu związany jest moment magnetyczny

$$\vec{M}_s = 2 \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} = 2 \frac{q\hbar}{2m} \frac{1}{\hbar} \vec{S} = \frac{q}{m} \vec{S} \quad (38.8)$$

Energia oddziaływania momentu magnetycznego (38.8) z polem (38.7) wynosi więc

$$W_{SO} = - \vec{B} \cdot \vec{M}_s = - \frac{q}{mc^2} (\vec{E} \times \vec{v}) \cdot \vec{S}. \quad (38.9)$$

Lecz pole elektryczne (przypominamy, że $V(r)$ to energia potencjalna)

$$\vec{E} = - \left(\frac{1}{q} \right) \text{grad } V(r) = - \left(\frac{1}{q} \right) \frac{dV(r)}{dr} \left(\frac{\vec{r}}{r} \right), \quad (38.10)$$

co podstawiamy do wzoru (38.9) i dostajemy

$$\begin{aligned} W_{SO} &= \frac{1}{mc^2} \left[\frac{dV(r)}{dr} \left(\frac{\vec{r}}{r} \right) \times \vec{v} \right] \cdot \vec{S} \\ &= \frac{1}{m^2 c^2} \left(\frac{1}{r} \right) \frac{dV(r)}{dr} (\vec{r} \times \vec{p}) \cdot \vec{S} = \frac{1}{m^2 c^2} \left(\frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \right) \vec{L} \cdot \vec{S}. \end{aligned} \quad (38.11)$$

Porównując ten wynik z H_{SO} w (38.4) widzimy, że brakuje tu czynnika $1/2$. Czynniki ten pojawia się przy bardziej subtelnym rozważeniu transformacji Lorentza (elektron nie porusza się ruchem prostoliniowym). Sens fizyczny oddziaływania spin–orbita nie ulega jednak zmianie jeśli owe subtelności uwzględnimy. Dlatego też wyrażenie

$$H_{SO} = \frac{1}{2m^2 c^2} \left(\frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \right) \vec{L} \cdot \vec{S}. \quad (38.12)$$

przyjmujemy jako hamiltonian oddziaływania spin–orbita. Zauważmy jeszcze, że wyprowadzona formuła dopuszcza dowolny potencjał sferycznie symetryczny. W przypadku atomu wodoropodobnego

$$\frac{dV(r)}{dr} = \frac{d}{dr} \left(-\frac{\beta}{r} \right) = \frac{\beta}{r^2}, \quad (38.13)$$

więc dla atomu wodoropodobnego hamiltonian oddziaływania spin–orbita ma postać

$$H_{SO} = \frac{\beta}{2m^2 c^2} \left(\frac{1}{r^3} \right) \vec{L} \cdot \vec{S}. \quad (38.14)$$

Oszacowanie rzędów wielkości

Rozważmy rzędy wielkości energii związanych z wprowadzonymi poprawkami do hamiltonianu. Oszacujemy najpierw poprawkę relatywistyczną do energii kinetycznej. Zbadamy ją w relacji do energii własnych hamiltonianu H_0 , które oszacujemy za pomocą energii kinetycznej. Otrzymujemy

$$\left| \frac{H_r}{H_0} \right| \approx \frac{\vec{p}^4}{8m^3c^2} \frac{2m}{\vec{p}^2} = \frac{\vec{p}^2}{4m^2c^2} \approx \frac{E_{kin}}{E_{spocz}} \ll 1, \quad (38.15)$$

bowiem wiemy, że energie elektronu w atomie wodoropodobnym są rzędu $\alpha^2 mc^2$, gdzie $\alpha \approx 1/137$ – stała struktury subtelnej. A więc poprawka relatywistyczna do energii kinetycznej jest rzeczywiście mała (dla niezbyt ciężkich atomów).

Podobnie badamy energie związane z oddziaływaniem spin–orbita. Ponieważ zarówno \vec{L} jak i \vec{S} są rzędu \hbar , więc hamiltonian (38.14) oszacujemy w następujący sposób

$$|H_{SO}| \approx \frac{\beta \hbar^2}{m^2 c^2} \frac{1}{r^3}. \quad (38.16)$$

Hamiltonian atomowy H_0 możemy szacować zarówno za pomocą energii kinetycznej jak i potencjalnej (są one tego samego rzędu). Wobec tego, korzystając z (38.16) napiszemy

$$\left| \frac{H_{SO}}{H_0} \right| \approx \frac{\hbar^2}{m^2 c^2 r^2}, \quad \text{bowiem} \quad E_{pot} = -\frac{\beta}{r}. \quad (38.17)$$

Dobrym oszacowaniem promienia r jest promień Bohra $a_B = \hbar^2/m\beta$. Więc dalej

$$\left| \frac{H_{SO}}{H_0} \right| \approx \frac{\hbar^2}{m^2 c^2} \frac{m^2 \beta^2}{\hbar^4} = \left(\frac{\beta}{\hbar c} \right)^2. \quad (38.18)$$

Iloraz w nawiasie, dla atomu wodoru ($Z = 1$) odtwarza stałą struktury subtelnej α . Więc w końcu

$$\left| \frac{H_{SO}}{H_0} \right| \approx \alpha^2 \approx \left(\frac{1}{137} \right)^2. \quad (38.19)$$

Stwierdzamy więc, że poprawka ze względu na oddziaływanie spin–orbita jest tego samego rzędu co poprawka relatywistyczna do energii kinetycznej. Obie poprawki prowadzą do przyczynków energetycznych znacznie mniejszych niż energie własne hamiltonianu atomowego H_0 . Wnioskujemy więc, że stosowanie stacjonarnego rachunku zaburzeń jest uzasadnione.

Punkt wyjścia do rachunku zaburzeń

Będziemy stosować metody stacjonarnego rachunku zaburzeń do hamiltonianu

$$H = H_0 + H_r + H_{SO}, \quad (38.20)$$

gdzie rolę hamiltonianu (swobodnego) niezaburzonego pełni hamiltonian atomowy (38.1), zaburzeniami zaś są:

- poprawka relatywistyczna do energii kinetycznej H_r dana w (38.3);
- oddziaływania spin–orbita z hamiltonianem H_{SO} zdefiniowanym w (38.14).

Zwracamy uwagę, że teraz musimy uwzględnić fakt, że elektron posiada spin. Nie zmienia to jednak wartości własnych hamiltonianu H_0 – energii niezaburzonych

$$E_n = -\frac{E_{IB}}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (38.21)$$

Są one (przy uwzględnieniu spinu) zdegenerowane $g_n = 2n^2$ -krotnie. Funkcje falowe – funkcje własne hamiltonianu niezaburzonego (atomowego) $\psi_{nlm}(\vec{r} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$ znane z dyskusji atomu wodoropodobnego muszą zostać uzupełnione o spin. A więc jako niezaburzone stany własne H_0 przyjmujemy teraz

$$\psi_{nlm} \xrightarrow{\text{spin}} \Psi_{nlmm_s} = \psi_{nlm} \chi_{m_s} = R_{nl} Y_{lm} \chi_{m_s}, \quad (38.22)$$

gdzie χ_{m_s} oznacza spinor dwuskładnikowy. A więc niezaburzone funkcje falowe, którymi będziemy się posługiwać zależą od czterech liczb kwantowych: głównej n , azymutalnej l ($l = 0, 1, \dots, n-1$), magnetycznej m , ($m = -l, \dots, l$) i spinowej $m_s = \pm \frac{1}{2}$.

38.1.2 Poprawka do energii kinetycznej

Najpierw rozważymy poprawkę do energii kinetycznej, związaną z hamiltonianem H_r . Szukamy poprawek do energii $E_n^{(0)} = -E_I/n^2$, która jest $2n^2$ -krotnie zdegenerowana (ze względu na liczby kwantowe l , m oraz m_s). Musimy więc zbadać macierz zaburzenia

$$W_{(kin)} = \langle \Psi_{nlmm_s} | -\frac{\vec{p}^4}{8m^3c^2} | \Psi_{nl'm'm'_s} \rangle, \quad (38.23)$$

która w ogólnym przypadku ma wymiar $2n^2 \times 2n^2$. Ponieważ rozważamy n -ty stan energetyczny, więc główna liczba kwantowa n jest ta sama po obu stronach elementu macierzowego. Przede wszystkim zauważmy, że zaburzenie H_r nie zależy od zmiennych spinowych, więc macierz zaburzenia musi być diagonalna w spinowej liczbie m_s :

$$W_{(kin)} = \delta_{m_s m'_s} \langle \psi_{nlm} | \frac{-\vec{p}^4}{8m^3c^2} | \psi_{nl'm'} \rangle, \quad (38.24)$$

Aby kontynuować obliczenia musimy jakoś wyrazić operator \vec{p}^4 . W hamiltonianie atomowym (niezaburzonym) występuje \vec{p}^2 , zatem

$$\vec{p}^4 = 4m^2(H_0 - V(r))^2, \quad (38.25)$$

co możemy wykorzystać w macierzy zaburzenia, którą teraz zapiszemy jako

$$W_{(kin)} = -\frac{\delta_{m_s m'_s}}{2mc^2} \langle \psi_{nlm} | (H_0 - V(r))(H_0 - V(r)) | \psi_{nl'm'} \rangle. \quad (38.26)$$

Obliczając element macierzowy musimy bardzo uważać, bowiem H_0 zawiera operator pędu, który wcale nie musi komutować z potencjałem. Podstawiamy potencjał coulombowski i korzystając z

relacji zupełności stanów $|\psi_{nlm}\rangle$ oraz z faktu, że są to stany własne H_0 , dostajemy

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_{nlm} | (H_0 + \frac{\beta}{r}) (H_0 + \frac{\beta}{r}) | \psi_{nl'm'} \rangle &= \\
 &= \sum_{NLM} \langle \psi_{nlm} | (H_0 + \frac{\beta}{r}) | \psi_{NLM} \rangle \langle \psi_{NLM} | (H_0 + \frac{\beta}{r}) | \psi_{nl'm'} \rangle \\
 &= \sum_{NLM} \left\{ \langle \psi_{nlm} | E_n^{(0)} | \psi_{NLM} \rangle + \langle \psi_{nlm} | \frac{\beta}{r} | \psi_{NLM} \rangle \right\} \\
 &\quad \times \left\{ \langle \psi_{NLM} | E_N^{(0)} | \psi_{nl'm'} \rangle + \langle \psi_{NLM} | \frac{\beta}{r} | \psi_{nl'm'} \rangle \right\} \\
 &= \sum_{NLM} \left\{ E_n^{(0)} E_N^{(0)} \langle \psi_{nlm} | \psi_{NLM} \rangle \langle \psi_{NLM} | \psi_{nl'm'} \rangle \right. \\
 &\quad + E_n^{(0)} \langle \psi_{nlm} | \psi_{NLM} \rangle \langle \psi_{NLM} | \frac{\beta}{r} | \psi_{nl'm'} \rangle \\
 &\quad + E_N^{(0)} \langle \psi_{NLM} | \psi_{nl'm'} \rangle \langle \psi_{nlm} | \frac{\beta}{r} | \psi_{NLM} \rangle \\
 &\quad \left. + \langle \psi_{nlm} | \frac{\beta}{r} | \psi_{NLM} \rangle \langle \psi_{NLM} | \frac{\beta}{r} | \psi_{nl'm'} \rangle \right\} \quad (38.27)
 \end{aligned}$$

Porządkując uzyskane wyrażenie otrzymujemy dalej

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_{nlm} | (H_0 + \frac{\beta}{r})^2 | \psi_{nl'm'} \rangle &= \\
 &= \sum_{NLM} \delta_{nN} \left\{ E_n^{(0)} E_N^{(0)} \delta_{lL} \delta_{mM} \delta_{L'l'} \delta_{Mm'} + E_n^{(0)} \delta_{lL} \delta_{mM} \langle \psi_{NLM} | \frac{\beta}{r} | \psi_{nl'm'} \rangle \right. \\
 &\quad \left. + E_N^{(0)} \delta_{L'l'} \delta_{Mm'} \langle \psi_{nlm} | \frac{\beta}{r} | \psi_{NLM} \rangle \right\} + \langle \psi_{nlm} | \frac{\beta^2}{r^2} | \psi_{nl'm'} \rangle, \quad (38.28)
 \end{aligned}$$

gdzie w ostatnim składniku ponownie skorzystaliśmy z relacji zupełności. Obliczając sumy dostajemy

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_{nlm} | (H_0 + \frac{\beta}{r})^2 | \psi_{nl'm'} \rangle &= \\
 &= (E_n^{(0)})^2 \delta_{ll'} \delta_{mm'} + 2 E_n^{(0)} \langle \psi_{nlm} | \frac{\beta}{r} | \psi_{nl'm'} \rangle + \langle \psi_{nlm} | \frac{\beta^2}{r^2} | \psi_{nl'm'} \rangle. \quad (38.29)
 \end{aligned}$$

Pozostałe elementy macierzowe są średnimi z potęg odległości elektronu od jądra, liczonymi w bazie funkcji własnych atomu wodoropodobnego. Średnie takie obliczaliśmy uprzednio, pamiętamy że są one diagonalne w liczbach kwantowych l i m , a zatem

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_{nlm} | (H_0 + \frac{\beta}{r})^2 | \psi_{nl'm'} \rangle &= \\
 &= \delta_{ll'} \delta_{mm'} \left[(E_n^{(0)})^2 + 2 \beta E_n^{(0)} \langle r^{-1} \rangle_{nl} + \beta^2 \langle r^{-2} \rangle_{nl} \right]. \quad (38.30)
 \end{aligned}$$

Wstawiamy obliczony element macierzowy do wyrażenia (38.26) dla macierzy zaburzenia, która przyjmuje postać

$$W_{(kin)} = - \frac{\delta_{m_s m'_s} \delta_{ll'} \delta_{mm'}}{2mc^2} \left[(E_n^{(0)})^2 + 2 \beta E_n^{(0)} \langle r^{-1} \rangle_{nl} + \beta^2 \langle r^{-2} \rangle_{nl} \right]. \quad (38.31)$$

Widzimy, że uzyskana macierz zaburzenia jest diagonalna względem wszystkich trzech liczb kwantowych: spinowej m_s , orbitalnej l i magnetycznej m , więc jej wartości własne to po prostu elementy diagonalne. Jednocześnie elementy tej macierzy zależą od głównej liczby n oraz od l . Wnioskujemy więc, że zaburzenie związane z relatywistyczną poprawką do energii kinetycznej

powinno przynajmniej częściowo usunąć degenerację. Poprawki pierwszego rzędu do $2n^2$ -krotnie zdegenerowanej energii $E_n^{(0)}$ są wartościami własnymi macierzy zaburzenia – jej elementami diagonalnymi wynoszącymi

$$E_{nl}^{(1)}(kin) = - \frac{1}{2mc^2} \left[(E_n^{(0)})^2 + 2\beta E_n^{(0)} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nl} + \beta^2 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nl} \right]. \quad (38.32)$$

Warto w tym miejscu przypomnieć oznaczenia wprowadzone przy dyskusji atomu wodoropodobnego, a mianowicie

$$E_n^{(0)} = -\frac{1}{2} mc^2 \alpha^2 \frac{Z^2}{n^2}. \quad (38.33)$$

gdzie α jest stałą struktury subtelnej

$$\alpha = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{\hbar c} \implies Z\alpha = \frac{\beta}{\hbar c} \implies \beta = Z\alpha\hbar c. \quad (38.34)$$

Co więcej, wartości oczekiwane $\langle r^{-1} \rangle_{nl}$ i $\langle r^{-2} \rangle_{nl}$ zostały obliczone w (15.117) i (15.118). Wynoszą one

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nl} = \frac{Z}{a_0 n^2}, \quad \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nl} = \frac{2Z^2}{a_0^2 n^3 (2l+1)}, \quad (38.35)$$

gdzie a_0 oznacza promień Bohra dany wzorami

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m} \cdot \frac{4\pi\epsilon_0}{q^2} = \frac{\hbar^2}{m\alpha\hbar c} = \frac{\hbar}{\alpha mc}. \quad (38.36)$$

Na podstawie tych oznaczeń wyrażamy poprawki (38.32):

$$E_{nl}^{(1)}(kin) = \frac{(-1)}{2mc^2} \left[\frac{Z^4}{4n^4} (mc^2)^2 \alpha^4 - \frac{Z^3\beta}{n^4 a_0} (mc^2) \alpha^2 + \frac{Z^2\beta^2}{a_0^2 n^3 (l + \frac{1}{2})} \right]. \quad (38.37)$$

Rozważmy czynnik $Z\beta/a_0$. Z (38.34) i (38.36) otrzymujemy

$$\frac{Z\beta}{a_0} = Z^2\alpha\hbar c \frac{\alpha mc}{\hbar} = Z^2\alpha^2 (mc^2), \quad (38.38)$$

dzięki któremu porządkujemy dalej wyrażenie (38.37)

$$\begin{aligned} E_{nl}^{(1)}(kin) &= \frac{mc^2}{2} \frac{Z^4\alpha^4}{n^3} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{(l + \frac{1}{2})} \right) \\ &= |E_n^{(0)}| \frac{Z^2\alpha^2}{n} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{(l + \frac{1}{2})} \right). \end{aligned} \quad (38.39)$$

Widzimy, że poprawka relatywistyczna do energii kinetycznej jest rzeczywiście α^2 razy mniejsza niż energia niezaburzona (o ile Z nie jest zbyt duże). Potwierdza to nasze wcześniejsze oszacowanie (38.15). Niestety oszacowanie to "psuje" się dla dużych Z , co o tyle nie powinno dziwić, że jak wiemy, nierelatywistyczna teoria atomu wodoropodobnego również "psuje" się dla ciężkich atomów. Widzimy także, że otrzymana poprawka zależy od orbitalnej liczby kwantowej l , a więc degeneracja zostanie częściowo usunięta. Degeneracja ze względu na m oraz m_s pozostaje niezmieniona.

Poprawki do energii stanów atomu wodoru

W zasadzie powinniśmy wstrzymać się z dyskusją dopóki nie obliczymy poprawek wynikających z oddziaływania spin-orbita. Mimo to, dyskusja poprawek $E_{nl}^{(1)}(kin)$ jest pouczająca i dlatego ją tu przeprowadzimy.

Otrzymane rezultaty zilustrujemy na przykładzie atomu wodoru ($Z = 1$). $2n^2$ -krotnie zdegenerowane niezaburzone poziomy odpowiadają energiom (por. (38.35))

$$E_n^{(0)} = - \frac{mc^2 \alpha^2}{2n^2} \quad (38.40)$$

Relatywistyczne poprawki do energii kinetycznej dane są wzorem wynikającym z (38.39), to jest

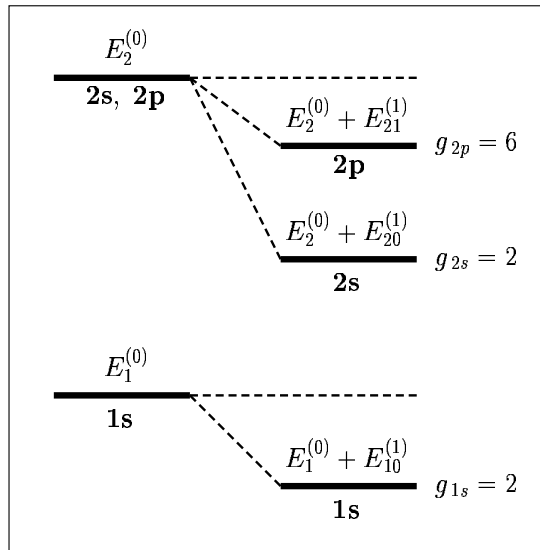
$$E_{nl}^{(1)}(kin) = - \frac{mc^2 \alpha^4}{2n^3} \left(\frac{1}{(l + \frac{1}{2})} - \frac{3}{4n} \right). \quad (38.41)$$

Rozważymy zastosowanie tej formuły do obliczenia poprawek dla stanu podstawowego i pierwszego wzbudzonego.

Dla stanu podstawowego $1s$, w którym $n = 1$, $l = m = 0$ oraz $m_s = \pm \frac{1}{2}$, o energii $E_1^{(0)} = -\frac{1}{2} mc^2 \alpha^2$ który jest 2-krotnie zdegenerowany, poprawka wynosi

$$E_{10}^{(1)}(kin) = -\frac{1}{2} mc^2 \alpha^4 \left(2 - \frac{3}{4} \right) = -\frac{5}{8} mc^2 \alpha^4. \quad (38.42)$$

Degeneracja stanu podstawowego $g_1 = 2$, (obecna ze względu na dwa stany spinowe) nie została usunięta. Poprawka jest ujemna, więc energia tego stanu ulega przesunięciu w dół. W pierwszym



Rys. 38.1: Poprawki relatywistyczne do energii atomu wodoru dla stanu podstawowego $1s$ i dla stanu $n = 2$ (stanów $2s$ oraz $2p$). Jest to schemat, na którym skala energii nie jest zachowana.

stanie wzbudzonym mamy $n = 2$ i energię $E_2^{(0)} = -mc^2 \alpha^2/8$. Stan ten jest 8-krotnie zdegenerowany. W tym przypadku degeneracja zostanie częściowo usunięta, bowiem dopuszczalne jest teraz $l = 0, 1$. I tak dla stanu $2s$, w którym $l = m = 0$ mamy poprawkę do energii

$$E_{20}^{(1)}(kin) = - \frac{1}{16} mc^2 \alpha^4 \left(2 - \frac{3}{8} \right) = - \frac{13}{128} mc^2 \alpha^4. \quad (38.43)$$

Stan $2s$ pozostaje 2-krotnie zdegenerowany (z względu na spin). Natomiast dla stanu $2p$, w którym $l = 1$, $m = 0, \pm 1$, odpowiednia poprawka wynosi

$$E_{21}^{(1)}(kin) = -\frac{1}{16} mc^2 \alpha^4 \left(\frac{2}{3} - \frac{3}{8} \right) = -\frac{7}{384} mc^2 \alpha^4. \quad (38.44)$$

Stan $2p$ jest nadal 6-krotnie zdegenerowany, ze względu na trzy wartości magnetycznej liczby kwantowej i dwie spinowej. Uzyskane poprawki do energii stanu $n = 2$ są różne, bo zależą od orbitalnej liczby kwantowej. Ośmiokrotna degeneracja stanu niezaburzonego jest częściowo usunięta. Stan $2s$ ($n = 2$, $l = m = 0$, $m_s = \pm \frac{1}{2}$), jest bardziej przesunięty w dół. Stan $2p$ także będzie przesunięty w dół skali energetycznej, ale mniej. Sytuację tę schematycznie przedstawia rysunek 38.1.

38.1.3 Oddziaływanie spin-orbita

Dyskusja wstępna

Zanim przejdziemy do obliczania (w ramach rachunku zaburzeń) poprawek związanych z oddziaływaniem spin-orbita, zauważmy, że do tej pory posługiwaliśmy się bazą

$$\Psi_{nlmm_s}(r, \theta, \varphi) = \langle r, \theta, \varphi | n, l, m, s = \frac{1}{2}, m_s \rangle, \quad (38.45)$$

to jest bazą niesprzężoną, bazą stanów własnych operatorów:

- hamiltonianu H_0 ;
- orbitalnego momentu pędu \vec{L}^2 ;
- rzutu orbitalnego momentu pędu L_3 na oś z ;
- spinu \vec{S}^2 ;
- rzutu spinu S_3 na oś z .

Operatory te tworzą ZZOK (choć \vec{S}^2 niewiele wnosi, bo $s = \frac{1}{2}$ jest ustalone). Baza (38.45) posłużyła jako baza niezaburzona, w której obliczaliśmy macierz zaburzenia i poprawki do energii kinetycznej.

Niestety jednak baza ta nie jest dobra do obliczeń poprawek wynikających z oddziaływania spin-orbita. Wynika to stąd, że oddziaływanie spin-orbita jest proporcjonalne do operatora

$$H_{SO} \propto \vec{L} \cdot \vec{S} = L_1 S_1 + L_2 S_2 + L_3 S_3, \quad (38.46)$$

który nie komutuje z operatorami L_k i S_k , w związku z czym stany $|n, l, m, s = \frac{1}{2}, m_s\rangle$ nie są stanami własnymi $\vec{L} \cdot \vec{S}$. Można na ten problem spojrzeć także inaczej. Mianowicie iloczyn skalarny $\vec{L} \cdot \vec{S}$ można zapisać w postaci

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} (L_+ S_- + L_- S_+) + L_3 S_3, \quad (38.47)$$

gdzie $L_{\pm} = L_1 \pm iL_2$ oraz $S_{\pm} = S_1 \pm iS_2$. Wobec tego obliczanie macierzy zaburzenia w stanach (38.45) będzie bardzo skomplikowane, bo operatory L_{\pm} i S_{\pm} będą mieć elementy macierzowe pomiędzy stanami o różnych wartościach m i m_s . Znacznie wygodniej jest posługiwać się bazą, w której operator $\vec{L} \cdot \vec{S}$ jest diagonalny. Fakty te omówiliśmy dyskutując potrzebę dodawania operatorów momentu pędu. Pokazaliśmy, że składowe całkowitego momentu pędu

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}, \quad (38.48)$$

komutują z H_{SO} , to jest

$$[H_{SO}, J_k] = 0. \quad (38.49)$$

A zatem operator \vec{J} jest kandydatem do konstrukcji ZZOK, który pozwoli zbudować bazę, w której H_{SO} będzie diagonalne (wektory bazy będą stanami własnymi H_{SO}). Dzięki temu możemy spodziewać się, że odpowiednia macierz zaburzenia też będzie diagonalna.

ZZOK dla atomu z oddziaływaniem spin-orbita

Rozważymy atom wodoropodobny z oddziaływaniem spin-orbita. Na razie ograniczymy się do dyskusji sytuacji opisywanej hamiltonianem

$$H' = H_0 + H_{SO} = \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{\beta}{r} \right) + \frac{\beta}{2m^2c^2} \frac{1}{r^3} \vec{L} \cdot \vec{S}. \quad (38.50)$$

W naszych rozważaniach H_{SO} stanowi zaburzenie, zaś H_0 jest członem niezaburzonym. Szukamy poprawek do energii $E_n^{(0)}$ – energii własnych hamiltonianu H_0 . Sam operator H_0 , którego wartości własne są wielokrotnie zdegenerowane, nie wystarcza do jednoznacznego określenia bazy. Dlatego też weźmiemy pod uwagę operatory:

$$H_0 \quad - \quad \text{hamiltonian niezaburzony}; \quad (38.51a)$$

$$\vec{L}^2 \quad - \quad \text{orbitalny moment pędu}; \quad (38.51b)$$

$$\vec{S}^2 \quad - \quad \text{spin elektronu}; \quad (38.51c)$$

$$\vec{J}^2 \quad - \quad \text{całkowity moment pędu}; \quad (38.51d)$$

$$J_3 \quad - \quad \text{rzut całkowitego momentu pędu na oś } z. \quad (38.51e)$$

Aby sprawdzić, czy operatory te rzeczywiście tworzą ZZOK, trzeba zbadać czy komutują parami. Ułatwimy sobie dyskusję komutatorów zbierając znane nam już skądinąd fakty.

- Dyskutując ruch w potencjale centralnym, przekonaliśmy się, że

$$[H_0, \vec{L}^2] = 0, \quad (38.52a)$$

$$[H_0, L_k] = 0. \quad (38.52b)$$

- Spin jest niezależny od zmiennych przestrzennych, co w konsekwencji daje

$$[H_0, \vec{S}^2] = [H_0, S_k] = 0, \quad (38.53a)$$

$$[S_k, L_k] = 0. \quad (38.53b)$$

- Z ogólnej teorii wiemy, że operatory momentu pędu spełniają

$$[\vec{L}^2, L_k] = 0, \quad (38.54a)$$

$$[\vec{S}^2, S_k] = 0, \quad (38.54b)$$

$$[\vec{J}^2, J_k] = 0, \quad (38.54c)$$

- Elementarną konsekwencją niezależności (38.53b) spinu i orbitalnego momentu pędu są relacje komutacyjne

$$[\vec{L}^2, \vec{L} \cdot \vec{S}] = 0, \quad (38.55a)$$

$$[\vec{S}^2, \vec{L} \cdot \vec{S}] = 0, \quad (38.55b)$$

- Ponieważ \vec{L} i \vec{S} komutują, więc

$$\vec{J}^2 = \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S}. \quad (38.56)$$

Przechodzimy do sprawdzenia, czy operatory (38.51) tworzą ZZOK. Musimy więc zbadać następujące relacje komutacyjne.

$$\begin{aligned} (1) [H_0, \vec{L}^2] & \quad (2) [H_0, \vec{S}^2] & (3) [H_0, \vec{J}^2] & (4) [H_0, J_3] \\ (5) [\vec{L}^2, \vec{S}^2] & (6) [\vec{L}^2, \vec{J}^2] & (7) [\vec{L}^2, J_3] & \\ (8) [\vec{S}^2, \vec{J}^2] & (9) [\vec{S}^2, J_3] & & \\ (10) [\vec{J}^2, J_3] & & & \end{aligned} \quad (38.57)$$

Relacje (1), (2), (5) i (10) są trywialne i oczywiście dają zera (por. (38.52a), (38.53a), (38.53b) oraz (38.54c)). Omówimy skrótowo pozostałe.

- Relacja (3) z (38.56) daje $[H_0, \vec{J}^2] = [H_0, \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S}] = 0$. Pierwszy i drugi składnik znikają (por. (38.52a) i (38.53a)). Trzeci znika na mocy (38.52b) i niezależności spinu od zmiennych przestrzennych.
- Komutator (4) ma postać $[H_0, L_3 + S_3] = 0$, bowiem mamy (38.52b) i (38.53a).
- Komutator (6): $[\vec{L}^2, \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S}] = 0$, co wynika z (38.53b) i (38.54).
- Analogicznie komutator (7): $[\vec{L}^2, L_3 + S_3] = 0$, na mocy (38.54a) i (38.53b).
- Zerowanie się komutatorów (8) i (9) wynika jak dwa poprzednie z (38.53b) i (38.54b).

A więc rzeczywiście wszystkie komutatory (38.57) znikają i operatory (38.51) tworzą ZZOK. Wektory bazy sprzężonej

$$|n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j\rangle \quad (38.58)$$

tworzą bazę stanów niezaburzonych i są stanami własnymi omawianych operatorów, spełniają więc zagadnienia własne:

$$H_0 |n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j\rangle = E_n^{(0)} |n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j\rangle \quad (38.59a)$$

$$\vec{L}^2 |n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j\rangle = \hbar^2 l(l+1) |n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j\rangle \quad (38.59b)$$

$$\vec{S}^2 |n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j\rangle \quad (38.59c)$$

$$\vec{J}^2 |n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j\rangle = \hbar^2 j(j+1) |n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j\rangle \quad (38.59d)$$

$$J_3 |n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j\rangle = \hbar m_j |n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j\rangle \quad (38.59e)$$

W bazie stanów (38.58) będziemy teraz badać macierz zaburzenia spowodowanego oddziaływaniem spin-orbita. Szukać będziemy poprawek do energii $E_n^{(0)}$, które są oczywiście zdegenerowane. Pokażemy, że stopień degeneracji $g_n = 2n^2$ jest taki sam, jak w przypadku bazy niesprężonej. Istotnie, dla danej głównej liczby kwantowej n , liczba l może mieć n różnych wartości ($l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$). Liczba j przyjmuje dwie możliwe wartości: $j = l \pm \frac{1}{2}$. Dla każdego j , liczba kwantowa m_j ma $(2j+1)$ różnych wartości. A więc dla $j = l + \frac{1}{2}$ mamy $(2l+2)$ stanów o różnych m_j , zaś dla $j = l - \frac{1}{2}$ jest $2l$ stanów. Ponieważ $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$, więc

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} [(2l+2) + 2l] = \sum_{l=0}^{n-1} [4l+2] = 4 \frac{n(n-1)}{2} + 2n = 2n^2 \quad (38.60)$$

Dyskutowaliśmy tu hamiltonian H' określony w (38.50), który nie zawierał H_r relatywistycznej poprawki do energii kinetycznej. Zwróćmy jednak uwagę, że niezaburzony hamiltonian H_0 zawiera operator \vec{p}^2 , który komutuje z pozostałymi operatorami (38.51) tworzącymi ZZOK. Wobec tego H_r (proporcjonalny do \vec{p}^4) też komutuje z operatorami (38.51). A zatem poprawki do energii kinetycznej możemy równie dobrze liczyć w bazie sprzężonej (38.58), jak i w bazie (38.45) – niesprężonej. Co więcej, macierz $W_{(kin)}$, obliczona w bazie niesprężonej (38.31), dla ustalonych liczb kwantowych l i s jest diagonalna i proporcjonalna do macierzy jednostkowej. Wobec tego przejście do innej bazy – bazy sprzężonej (38.58), nie zmieni tej macierzy. Obliczenia poprawek $E_{nl}^{(1)}(kin)$ pozostają bez zmian, wzór (38.39) pozostaje w mocy w obu bazach.

Macierz zaburzenia. Reguła Landego

Przystępujemy do analizy zaburzenia – oddziaływania spin-orbita. Zgodnie z przeprowadzoną dyskusją, budujemy macierz zaburzenia w bazie sprzężonej (38.58). Hamiltonian zaburzenia

(38.14) "obkładamy" stanami bazy o jednakowych głównych liczbach kwantowych, bo chcemy obliczyć poprawki do stanu o energii $E_n^{(0)}$. Macierz ta ma więc postać

$$W_{(SO)} = \langle n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j | \xi(r) \vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}} | n, l', s = \frac{1}{2}, j', m'_j \rangle, \quad (38.61)$$

gdzie, zgodnie z (38.50) funkcja $\xi(r)$ zmiennej radialnej, jest zdefiniowana wzorem

$$\xi(r) = \frac{\beta}{2m^2c^2} \frac{1}{r^3}. \quad (38.62)$$

Ponieważ radialne funkcje falowe zależą tylko od n i l , głównej i orbitalnej liczb kwantowych, więc macierz zaburzenia faktoryzuje się

$$W_{(SO)} = \langle nl | \xi(r) | nl' \rangle \langle n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j | \vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}} | n, l', s = \frac{1}{2}, j', m'_j \rangle, \quad (38.63)$$

i możemy obliczać oba czynniki oddzielnie. Z (38.56) wynika, że $\vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}} = \frac{1}{2} [\vec{\mathbf{J}}^2 - \vec{\mathbf{L}}^2 - \vec{\mathbf{S}}^2]$, co wstawiamy do drugiego czynnika macierzy zaburzenia, otrzymując w ten sposób

$$\begin{aligned} \langle n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j | \vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}} | n, l', s = \frac{1}{2}, j', m'_j \rangle &= \\ &= \langle n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j | \frac{1}{2} [\vec{\mathbf{J}}^2 - \vec{\mathbf{L}}^2 - \vec{\mathbf{S}}^2] | n, l', s = \frac{1}{2}, j', m'_j \rangle \\ &= \frac{1}{2} \hbar^2 [j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}] \langle n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j | n, l', s = \frac{1}{2}, j', m'_j \rangle \\ &= \frac{1}{2} \hbar^2 \delta_{ll'} \delta_{jj'} \delta_{m_j m'_j} [j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}], \end{aligned} \quad (38.64)$$

gdzie wykorzystaliśmy zagadnienia własne (38.59) i ortonormalność wektorów bazy sprzężonej. Wobec tego macierz zaburzenia (38.63) ma postać

$$W_{(SO)} = \frac{\hbar^2}{2} \langle nl | \xi(r) | nl' \rangle \delta_{ll'} \delta_{jj'} \delta_{m_j m'_j} [j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}]. \quad (38.65)$$

Macierz ta jest diagonalna we wszystkich indeksach (liczbach kwantowych). Widzimy więc jak pożyteczne okazało się przejście do bazy sprzężonej. Obecność delty Kroneckera $\delta_{ll'}$ sprawia, że element macierzowy funkcji $\xi(r)$ też jest diagonalny. Dlatego też możemy już wypisać poprawki $E_n^{(1)}(so)$ do energii niezaburzonych $E_n^{(0)}$. Wynoszą one

$$E_{nlj}^{(1)}(so) = \frac{1}{2} \hbar^2 \langle \xi(r) \rangle_{nl} [j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}]. \quad (38.66)$$

Poprawki do energii n -tego poziomu energetycznego zależą od liczb kwantowych l i j , spodziewamy się częściowego usunięcia degeneracji, co omówimy nieco dalej. Czynnikiem w nawiasie kwadratowym to jeden z tzw. czynników Landego, a otrzymana poprawka to tzw. reguła Landego.

Przed dyskusją pewnych przypadków szczególnych i kwestii degeneracji, musimy obliczyć wartość oczekiwaną funkcji $\xi(r)$.

Obliczenia $\langle \xi(r) \rangle$

Wprost z definicji (38.62) mamy

$$\langle \xi(r) \rangle_{nl} = \left\langle \frac{\beta}{2m^2c^2} \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl} = \frac{\beta}{2m^2c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl}. \quad (38.67)$$

Wartość oczekiwaną odwrotności sześciannu promienia znamy (patrz (15.123)), wynosi ona 1

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl} = \frac{Z^3}{a_0^3} \cdot \frac{1}{n^3 l(l+1/2)(l+1)}. \quad (38.68)$$

Wobec tego otrzymujemy

$$\langle \xi(r) \rangle_{nl} = \frac{Z^3 \beta}{2m^2 c^2 a_0^3} \cdot \frac{1}{n^3 l (l + 1/2) (l + 1)}. \quad (38.69)$$

Przekształcamy pierwszy czynnik. Korzystamy z oznaczeń (38.34) i (38.36) i otrzymujemy

$$\frac{Z^3 \beta}{2m^2 c^2 a_0^3} = \frac{Z^4 \alpha^2}{2ma_0^2} = \frac{Z^4 \alpha^4}{2\hbar^2} mc^2 \quad (38.70)$$

Podstawiając (38.36) do (38.69) dostajemy

$$\langle \xi(r) \rangle_{nl} = \frac{Z^4 \alpha^4}{2\hbar^2} (mc^2) \frac{1}{n^3 l (l + 1/2) (l + 1)}. \quad (38.71)$$

Obliczoną wartość oczekiwaną podstawiamy do wzoru (38.66). Poprawka pierwszego rzędu do energii wywołana oddziaływaniem spin-orbita wynosi więc

$$\begin{aligned} E_{nlj}^{(1)}(so) &= Z^4 \alpha^4 (mc^2) \left(\frac{1}{4n^3} \right) \frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{l(l + \frac{1}{2})(l+1)} \\ &= |E_n^{(0)}| \left(\frac{Z^2 \alpha^2}{2n} \right) \cdot \frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{l(l + \frac{1}{2})(l+1)} \end{aligned} \quad (38.72)$$

Porównując ten wynik z n -tą energią niezaburzoną $|E_n^{(0)}| = \frac{1}{2} Z^2 \alpha^2 (mc^2) / n^2$ widzimy, że oszacowanie (38.19) było poprawne. Stwierdzamy, że liczba atomowa Z nie powinna być zbyt duża (o czym już mówiliśmy).

Przekształcenia wyniku

W badanej sytuacji mamy ustalone $s = \frac{1}{2}$, zatem $j = l \pm \frac{1}{2}$. Bez trudu obliczamy ostatni czynnik we wzorze (38.72)

$$\frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{l(l + \frac{1}{2})(l+1)} = \begin{cases} \frac{1}{(l + \frac{1}{2})(l+1)} & \text{dla } j = l + \frac{1}{2}, \\ \frac{(-1)}{l(l + \frac{1}{2})} & \text{dla } j = l - \frac{1}{2}. \end{cases} \quad (38.73)$$

Wzory te można zapisać jeszcze inaczej, jeśli zauważymy, że

$$\frac{1}{l + \frac{1}{2}} - \frac{1}{j + \frac{1}{2}} = \begin{cases} \frac{1}{2(l + \frac{1}{2})(l+1)} & \text{dla } j = l + \frac{1}{2}, \\ \frac{(-1)}{2l(l + \frac{1}{2})} & \text{dla } j = l - \frac{1}{2}. \end{cases} \quad (38.74)$$

Zestawiając dwa powyższe wzory możemy przyrównać ich lewe strony, co pozwala zapisać poprawki (38.72) jedną formułą

$$E_{nlj}^{(1)}(so) = |E_n^{(0)}| \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left(\frac{1}{l + \frac{1}{2}} - \frac{1}{j + \frac{1}{2}} \right), \quad (38.75)$$

słuszną dla obu dozwolonych wartości liczby kwantowej j . Zwróćmy uwagę na podobieństwo tego wyniku i poprawki (38.39) do energii kinetycznej.

Przykładowe poprawki do energii

Dla stanów ns mamy tylko $l = 0$, więc jedyną możliwością jest $j = \frac{1}{2}$. W tym wypadku formuła (38.75) daje poprawki

$$E_{n0j=1/2}^{(1)}(so) = |E_n^{(0)}| \frac{Z^2 \alpha^2}{n} (2 - 1) = \frac{Z^4 \alpha^4}{2n^3} (mc^2) \quad (38.76)$$

Poprawka jest dodatnia, energia "przesuwa" się w górę. Degeneracja nie zostaje usunięta.

Dla stanów np mamy $l = 1$, a więc możliwe są dwie wartości całkowitego momentu pędu j . Mamy zatem $j = \frac{1}{2}$ oraz $j = \frac{3}{2}$. Na mocy (38.75) dla $l = 1$ i $j = \frac{1}{2}$

$$E_{n,l=1,j=1/2}^{(1)}(so) = |E_n^{(0)}| \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left(\frac{2}{3} - 1 \right) = - \frac{Z^4 \alpha^4}{6n^3} (mc^2) \quad (38.77)$$

Natomiast dla stanu $l = 1$ i $j = \frac{3}{2}$ dostajemy

$$E_{n,l=1,j=3/2}^{(1)}(so) = |E_n^{(0)}| \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left(\frac{2}{3} - \frac{1}{2} \right) = \frac{Z^4 \alpha^4}{12n^3} (mc^2) \quad (38.78)$$

Obie poprawki są różne, więc degeneracja zostanie częściowo usunięta.

38.1.4 Struktura subtelna

Dyskusja ogólna

Badaliśmy poprawki do energii stanów atomu wodoropodobnego, w hamiltonianie którego uwzględniliśmy spin oraz dwa przyczynki natury relatywistycznej: poprawkę do energii kinetycznej i oddziaływanie spin-orbita. Oszacowaliśmy te poprawki stwierdzając, że są one mniejsze o czynnik rzędu α^2 (α – stała struktury subtelnej) niż energie niezaburzone. Obliczenia w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń pozwoliły nam uzyskać jawne wyrażenia dla poprawek i wykazać, że nasze wstępne oszacowania były poprawne. Zbierzemy teraz nasze wyniki, obliczając poprawki do energii stanów niezaburzonych wynikające z łącznej obecności obu składników w hamiltonianie.

I tak, dla energii kinetycznej dostaliśmy

$$E_{nl}^{(1)}(kin) = \frac{mc^2}{2} \frac{Z^4 \alpha^4}{n^3} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{(l + \frac{1}{2})} \right) = |E_n^{(0)}| \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{(l + \frac{1}{2})} \right). \quad (38.79)$$

Natomiast oddziaływanie spin-orbita jest źródłem poprawki

$$E_{nlj}^{(1)}(so) = \frac{mc^2}{2} \frac{Z^4 \alpha^4}{n^3} \left(\frac{1}{l + \frac{1}{2}} - \frac{1}{j + \frac{1}{2}} \right) = |E_n^{(0)}| \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left(\frac{1}{l + \frac{1}{2}} - \frac{1}{(j + \frac{1}{2})} \right). \quad (38.80)$$

Zsumowanie tych poprawek jest trywialne, a zatem

$$E_{nj}^{(1)} = \frac{mc^2}{2} \frac{Z^4 \alpha^4}{n^3} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{j + \frac{1}{2}} \right) = |E_n^{(0)}| \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{(j + \frac{1}{2})} \right). \quad (38.81)$$

Zwróćmy uwagę, że sumaryczna poprawka wynikająca z relatywistycznych poprawek w hamiltonianie zależy od dwóch liczb kwantowej: głównej n , i od całkowitego momentu pędu j . Degeneracja jest więc częściowo zniesiona. Stan układu (baza sprzężona) dany jest wektorem $|n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j\rangle$. Degeneracja ze względu na rzut całkowitego momentu pędu, czyli ze względu na m_j jest nadal $(2j + 1)$ -krotna. Natomiast ze względu na orbitalny moment pędu $l = j \pm \frac{1}{2}$ degeneracja jest dwukrotna. W związku z tym wprowadza się notację dla podpowłok, pisząc

$$n l_j \quad (38.82)$$

gdzie n główna liczba kwantowa. l jest orbitalną liczbę kwantową, przy czym zwyczajowo oznacza się ją literami:

$$S \rightarrow l = 0, \quad P \rightarrow l = 1, \quad D \rightarrow l = 2, \quad \text{itd.} \quad (38.83)$$

Indeks j w zapisie (notacji) (38.82) oczywiście oznacza całkowity moment pędu $j = l \pm \frac{1}{2}$. Zastosowanie tej notacji omówimy na przykładzie atomu wodoru.

Stany $n = 1$ atomu wodoru

W atomie wodoru $Z = 1$. W stanie podstawowym, główna liczba kwantowa $n = 1$, co sprawia, że jedyną możliwą orbitalną liczbą jest $l = 0$. Wobec tego całkowity moment pędu $j = \frac{1}{2}$. W atomie wodoru, stan podstawowy oznaczamy

$$n = 1, \quad \Rightarrow \quad \text{stan } 1S_{1/2}. \quad (38.84)$$

Ponieważ liczba m_j przyjmuje dwie wartości $m_j = \pm \frac{1}{2}$, więc jest to stan 2-krotnie zdegenerowany. Jego energia niezaburzona to (por. (38.35)) $E_{n=1}^{(0)} = -\frac{1}{2} \alpha^2 mc^2$. Z formuły (38.81) otrzymujemy dla stanu $1S_{1/2}$ poprawkę do energii wynoszącą

$$E_{n=1, j=\frac{1}{2}}^{(1)} = \alpha^4 (mc^2) \frac{1}{2} \left(\frac{3}{4} - 1 \right) = -\frac{1}{8} \alpha^4 (mc^2) = -\frac{1}{4} |E_{n=1}^{(0)}| \alpha^2. \quad (38.85)$$

Degeneracja nie zostaje usunięta. Poprawka jest ujemna, więc poziom $n = 1$ zostaje przesunięty w dół. Porównując ten wynik z poprawką (38.42) stwierdzamy, że oddziaływanie spin-orbita zmniejsza przesunięcie energii.

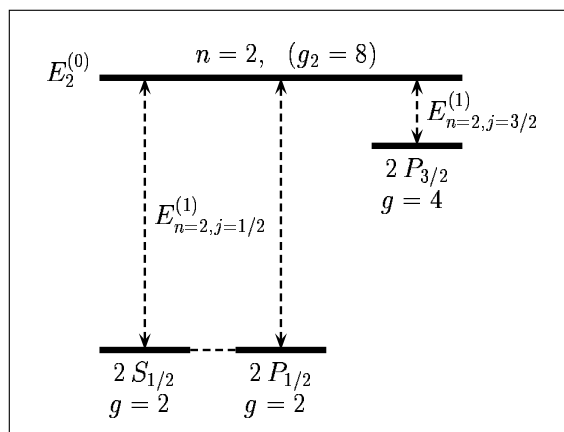
Stany $n = 2$ atomu wodoru

Dla drugiego stanu (pierwszego wzbudzonego) mamy oczywiście $n = 2$. Energia niezaburzona wynosi $E_{n=2}^{(0)} = -\frac{1}{8} mc^2 \alpha^2$. Stan $n = 2$ jest $g_{n=2} = 2 \cdot 2^2 = 8$ -krotnie zdegenerowany. Możliwe jest $l = 0, 1$, oraz $j = l \pm \frac{1}{2}$, przy odpowiednich m_j . Dla porządku dyskusji wypiszmy liczby kwantowe dla ośmiu stanów odpowiadających $n = 2$. A więc mamy

$$\begin{aligned} l = 0, \quad j = \frac{1}{2}, \quad & \left\{ \begin{array}{l} m_j = +\frac{1}{2} \\ m_j = -\frac{1}{2} \end{array} \right\}, \quad \text{stany } 2S_{1/2} \\ l = 1, \quad j = \frac{1}{2}, \quad & \left\{ \begin{array}{l} m_j = +\frac{1}{2} \\ m_j = -\frac{1}{2} \end{array} \right\}, \quad \text{stany } 2P_{1/2} \\ l = 1, \quad j = \frac{3}{2}, \quad & \left\{ \begin{array}{l} m_j = +\frac{3}{2} \\ m_j = +\frac{1}{2} \\ m_j = -\frac{1}{2} \\ m_j = -\frac{3}{2} \end{array} \right\}, \quad \text{stany } 2P_{3/2} \end{aligned} \quad (38.86)$$

Formuła (38.81) dająca poprawki do energii zależy od liczb kwantowych n i j . W tym przypadku liczba j ma dwie możliwe wartości, zatem otrzymamy dwie poprawki. W rozważanym przypadku otrzymujemy dla $j = \frac{1}{2}$ (czyli dla stanów $2S_{1/2}$ i $2P_{1/2}$) poprawkę

$$E_{n=2, j=\frac{1}{2}}^{(1)} = \alpha^4 (mc^2) \frac{1}{16} \left(\frac{3}{8} - 1 \right) = -\frac{5}{128} \alpha^4 (mc^2) = -\frac{5}{16} |E_n^{(0)}| \alpha^2, \quad (38.87)$$



Rys. 38.2: Struktura subtelna dla stanu $n = 2$ (pierwszego stanu wzbudzonego) w atomie wodoru, spowodowana poprawką relatywistyczną do energii kinetycznej i oddziaływaniem spin-orbita. Jest to tylko schemat, na którym skala energii nie jest zachowana.

dla drugiej możliwości, tj. dla $j = \frac{3}{2}$ (stan $2P_{3/2}$) mamy natomiast

$$E_{n=2,j=3/2}^{(1)} = \alpha^4 (mc^2) \frac{1}{2 \cdot 8} \left(\frac{3}{8} - \frac{1}{2} \right) = -\frac{1}{128} \alpha^4 (mc^2) = -\frac{1}{16} |E_n^{(0)}| \alpha^2. \quad (38.88)$$

Otrzymane rezultaty najlepiej jest zilustrować na schemacie (rys. 38.2)). Tak uzyskana struktura poziomów nosi nazwę "struktury subtelnej". Stany charakteryzujące się różnymi liczbami j mają różne energie. Ośmiokrotna degeneracja stanu $n = 2$ jest częściowo usunięta. Poprawione energie stanów $2S_{1/2}$ i $2P_{1/2}$ nadal są takie same, a więc stany te "pokrywają się" dając stan o 4-krotnej degeneracji. Stan $2P_{3/2}$ ma inną energię i pozostaje 4-krotnie zdegenerowany. A więc degeneracja ze względu na liczbę kwantową m_j pozostaje (nie jest usunięta). Jest to degeneracja zasadnicza, wynikająca z niezmienniczości pełnego hamiltonianu przy obrotach.

Warto podkreślić, że uzyskane tu wyniki są zgodne z pierwszymi przybliżeniami rozwiązań ścisłego, relatywistycznego równania Diraca.
