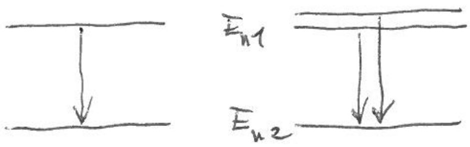
9.2 Perturbasjoner av atomære energinivåer

Resultatene fra kapittel 6 forutsetter at energinivåene er helt bestemt av Coulombpotensialet; bare kvantetall $\underline{n}$ bestemmer energien.
I virkeligheten er det andre energibidrag til stede, som opphever degenerasjonen slik at også $\underline{l}$, $\underline{m_l}$ og $\underline{m_s}$ bestemmer energinivåene.
Dette kan medføre at antatte enkle spektrallinjer viser seg å være doble ved nøyaktige målinger:



Finstruktur

Fra kapittel 8:

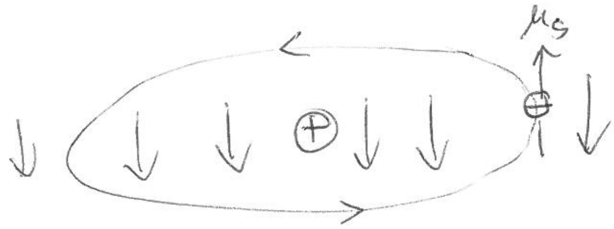
$$\vec{\mu}_l = -\frac{g_l e}{2m_e}\vec{L} \qquad (g_l = 1)$$

$$\vec{\mu}_s = -\frac{g_s e}{2m_e}\vec{S} \qquad (g_s \approx 2)$$

Banebevegelsen setter opp et magnetfelt $\vec{B}$, som elektronspinnet ser:

$$H_1 = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}$$

I elektronets hvilesystem:
Protonets elektriske felt



$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e}{r^3}\vec{r}$$

tilsvarer et magnetfelt

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

Med $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ gir dette

$$\vec{B} = -\frac{1}{m_e}\vec{p} \times \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e}{r^3}\vec{r}/c^2$$

$$= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e}{m_e c^2 r^3}\vec{L}$$

og for spinn-bane-vekselvirkningen:

$$H_1 = (-1)^2 \frac{g_s e}{2m_e}\vec{S} \cdot \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e}{m_e c^2 r^3}\vec{L}$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 m_e^2 c^2 r^3}\vec{S}\cdot\vec{L}$$

Feil, pga. at elektronets hvilesystem er et akselerert system! Riktig, L.H. Thomas 1926

$$\boxed{H_1 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 m_e^2 c^2 r^3}\vec{S}\cdot\vec{L}}$$

"Thomas-presesjon"

Størrelsesordener:

$$s \sim \hbar, \quad L \sim \hbar, \quad r \sim 10^{-10}\,\text{m}$$

$$\Rightarrow \quad H_1 \sim 10^{-4}\,\text{eV}, \quad H_1 \ll |-13.6\,\text{eV}|$$

så perturbasjonsteori anvendelig!

Bestem prikkproduktet som i kapittel 8:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

$$\Rightarrow \quad \vec{L}\cdot\vec{S} = \frac{1}{2}(\vec{J}^2 - L^2 - S^2)$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{H_1 = \frac{e^2}{16\pi\varepsilon_0 m_e^2 c^2 r^3}(J^2 - L^2 - S^2)}$$

Kvantetall kap. 6 : n, l, m_l

Kvantetall kap. 8 : m_s alltså

Betrakt nå egenfunksjoner uttrykt ved $\vec{J}$ & J_z;

dvs.

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

$$J_z|n\,l\,j\,m_j\rangle = m_j\hbar\,|n\,l\,j\,m_j\rangle$$

I så fall:

$$E^{(1)}_{\text{spinn-bane}} = \langle n l j m_j | \frac{e^2}{16\pi\varepsilon_0 m_e^2 c^2 r^3}(J^2 - L^2 - S^2) | n l j m_j\rangle$$

$$= \hbar^2\big(j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\big)\underbrace{\langle n l j m_j | \frac{e^2}{16\pi\varepsilon_0 m_e^2 c^2 r^3} | n l j m_j\rangle}_{\text{integral over radielbølgefunksjon, avh. av } n \,\&\, l!\ \text{Kall det } f_{nl}}$$

$$\Rightarrow \quad E^{(1)}_{\text{spinn-bane}} = \hbar^2 f_{nl}\left[j(j+1) - l(l+1) - \tfrac{3}{4}\right]$$

$$l = 0 \Rightarrow j = \tfrac{1}{2}; \quad l > 0 \Rightarrow j = \begin{cases} l + \frac{1}{2} & (\text{høyere energi}) \\ l - \frac{1}{2} & (\text{lavere energi}) \end{cases} \quad \text{husk } H_1 = -\vec{\mu}\cdot\vec{B}!$$

Alle tilstander med $l \neq 0$ splittes altså i to!

etter beregning av integralet:

$$\boxed{E^{(1)}_{\text{spinn-bane}} = |E_n|\,\alpha^2\,\frac{1}{2n}\,\frac{[j(j+1) - l(l+1) - 3/4]}{l(l+1/2)(l+1)}}$$

med $\alpha = \dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c} \approx 1/137$ er finstrukturkonstanten.

Heller ikke dette er 100 % "rett"!

Grunn:
Elektronet er behandlet ikke-relativistisk (antatt $v_e << c$).

Anta at en partikkel er bare svakt relativistisk, og få

$$E = \sqrt{p^2c^2 + m^2c^4} = mc^2 + \underbrace{\frac{p^2}{2m}}_{} - \underbrace{\frac{p^4}{8m^3c^2}}_{} + \dots$$

laveste ordens perturbasjonsbidrag pga. relativistiske effekter

inngår i standard ikke-relativistisk Schrödingerlikning

Altså:

$$\boxed{H_1 = -\frac{p^4}{8m_e^3c^2}}$$

Og:

$$E^{(1)}_{\text{relativistisk}} = -\frac{1}{8m_e^3c^2}\langle n\,l\,j\,m_j|\,p^4\,|n\,l\,j\,m_j\rangle$$

Etter utregning av resterende matriseelement:

$$\boxed{E^{(1)}_{\text{relativistisk}} = -|E_n|\alpha^2\frac{1}{n}\left[\frac{2n}{2l+1} - \frac{3}{4}\right]}$$

Dette avhenger bare av n & l men ikke j; splitter derfor ikke energinivåene.
$l \leq n-1 \Rightarrow [\;]$ alltid positivt; energinivåene senkes.

$E^{(1)}_{\text{spinn-bane}}$ og $E^{(1)}_{\text{relativistisk}}$ er av samme størrelsesorden; begge må inkluderes!

$$\boxed{\begin{aligned} E^{(1)}_{\text{finstruktur}} &= E^{(1)}_{\text{spinn-bane}} + E^{(1)}_{\text{relativistisk}} \\ &= |E_n|\alpha^2\frac{1}{n^2}\left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j+1/2}\right)\end{aligned}}$$

l-avhengighet kansellert ut!

Netto effekt:
Splitting av $l-1/2$ og $l+1/2$ tilstandene; senking av dem begge i forhold til uperturberte hydrogennivåer.
Begge er av orden $\alpha^2 E_n \approx 10^{-4} E_n$.

Historisk betinget notasjon:

$l=0$ – S tilstand
$l=1$ – P "
$l=2$ – D "
$l=3$ – F "
⋮ – G "
⋮ – H "
⋮

Med j som subskript! F. eks.:

$$P_{1/2} \rightarrow l=1,\ j=\frac{1}{2}$$

"Spektroskopisk notasjon"

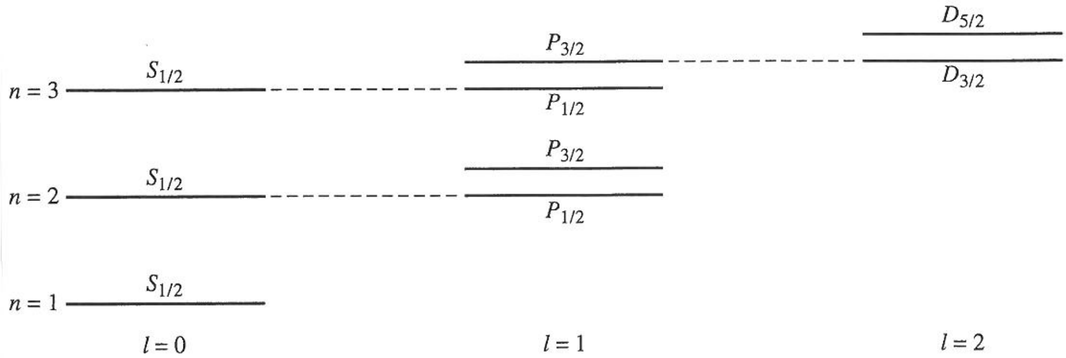


FIGURE 9.7 The energy levels of hydrogen showing the fine structure (not drawn to scale).

Teorien ble anvendt på degenererte tilstander — går likevel bra siden man har 0-Otedels-uttrykk:

$$\langle n l m_l m_s | H_1 | n l' m_l' m_s' \rangle = 0 \text{ hvis } l \neq l' \text{ eller } m_l \neq m_l' \text{ eller } m_s \neq m_s'$$

I tillegg til finstrukturen har vi:

Hyperfinsplitting

Protonet har også et magnetisk moment, som vekselvirker med elektronets:

$$\vec{\mu}_p = \frac{g_p e}{2m_p}\vec{S}$$

$(g_p \approx 5.6)$

Tilsvarende svakere med en faktor

$$\frac{m_e}{m_p} \approx 6 \times 10^{-4}$$

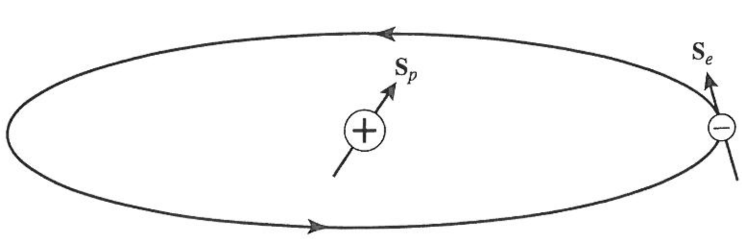


FIGURE 9.8 The spin-spin interaction between the proton and electron produces the hyperfine splitting.

Mye mindre splitting:

$\Delta E = 5.9 \times 10^{-6}$ eV for overgang $S=1$ (triplett) $\rightarrow S=0$ (singlett)

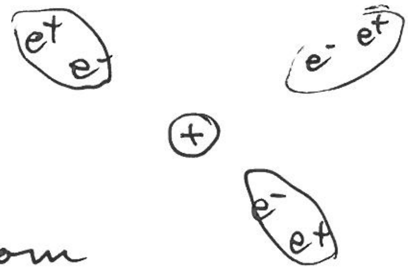
$\nu = \Delta E / h = 142$ MHz $\Rightarrow \lambda = 21$ cm

"21-cm-linjen" i radiostråling fra nøytrale H-gass-skyer!

Lamb-forskyvningen

Willis Lamb & R.C. Retherford, 1947 :
De målte en energiforskjell mellom $n=2, S_{1/2}$ og $n=2, P_{1/2}$!
Nivåene burde være degenererte.

Det skyldes vakuumpolarisasjon :



"Vakuum" er ikke tomt rom.
Det dannes hele tiden e^+-e^--par som forsvinner igjen, med levetid t :

$$E \cdot t < \frac{1}{2}\hbar$$

Virkelige ladninger trekker på de motsatt ladede i parene som kreeres.

Tilsvarende som i et dielektrikum!

Den "nakne" ladningen vist som (+) må i virkeligheten være ∞ så stor i origo, overalt ellers er [illegible] kansellert av vakuumpolarisasjon.

Modifisert potensial, beregnet ved kvantefeltteori :

$$\boxed{V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r} - \frac{\alpha e^2}{15\pi\varepsilon_0}\frac{\hbar^2}{m_e^2 c^2}\,\delta^3(\vec{r})}$$

Perturbasjonsbidrag fra annet ledd :

$$\boxed{\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle n l m_l m_s | H_1 | n l m_l m_s \rangle \\ &= \int d^3\vec{r}\; \psi^*_{nlm_l}(\vec{r}) \left(-\frac{\alpha e^2}{15\pi\varepsilon_0}\frac{\hbar^2}{m_e^2 c^2}\,\delta^3(\vec{r})\right) \psi_{nlm_l}(\vec{r}) \\ &= -\frac{\alpha e^2}{15\pi\varepsilon_0}\frac{\hbar^2}{m_e^2 c^2}\,|\psi_{nlm_l}(0)|^2 \end{aligned}}$$

Bare for $l=0$ ~~ikke~~ er $\psi \neq 0$ i origo;
Lamb-forskyvningen senker $l=0$-energien i forhold til tilstander med høyere l.
F.eks. $n=2$: Splittingen mellom $l=0$ og $l=1$ er av størrelsesorden

10^{-7} eV