Глава 5

Теория на пертурбациите

5.3 Теория на стационарните пертурбации: примери

Водороден атом с релативистични поправки: фина структура

Спектърът на водородния атом беше изведен без да отчитаме спина и релативистичното движение на електрона. Теорията на стационарните пертурбации дава възможност да се отчетат такива корекции към енергиите на електронните състояния.

Вълновата функция на електрона във водородния атом е

$$\Psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \tag{5.1}$$

където n, l и m са съответно главното, орбиталното и магнитното квантови числа. Радиалната част на вълновата функция е

$$R_{nl}(r) = C_{nl} \rho^l e^{-\rho/2} L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho), \tag{5.2}$$

където $\rho = 2Zr/na$, като $a = \hbar^2/(me^2) = 0.529 \times 10^{-10}$ m е атомната единица за дължина, а e и m са зарядът и масата на електрона. Интеграционната константа е

$$C_{nl} = \sqrt{\left(\frac{2Z}{na}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}}. \tag{5.3}$$

За водородния атом имаме $Z = 1$.

В релативистичната квантова механика се доказва, че релативистичните и спиновите поправки могат да бъдат въведени чрез добавяне към Хамилтониана на следните членове:

$$\widehat{V} = \widehat{V}_1 + \widehat{V}_2 + \widehat{V}_3. \tag{5.4}$$

Тук

$$\widehat{V}_1 = \frac{Z\hbar^2 e^2}{2m^2c^2} \frac{\delta(r)}{r^2} \tag{5.5}$$

се нарича *поправка на Дарвин*,

$$\widehat{V}_2 = -\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right)^2 \frac{1}{2mc^2} \tag{5.6}$$

е *релативистична поправка към кинетичната енергия* на електрона, а

$$\widehat{V}_3 = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{\partial V}{\partial r}(\widehat{\mathbf{s}}.\widehat{\mathbf{l}}) = \frac{Ze^2\hbar^2}{2m^2c^2r^3}(\widehat{\mathbf{s}}.\widehat{\mathbf{l}}) \tag{5.7}$$

е *спин-орбиталното взаимодействие*, т.е. релативистичното взаимодействие на спиновия магнитен момент на електрона с Кулоновото поле на ядрото. В тези формули $\delta(r)$ е делта-функцията на Дирак, c е скоростта на светлината във вакуум, $\widehat{\mathbf{s}}$ е спинът, а $\widehat{\mathbf{l}}$ е орбиталният момент на електрона. Всички поправки са от порядък v^2/c^2, където v е скоростта на електрона. Този параметър е малък ($v^2/c^2 \ll 1$), което ни позволява да приложим теорията на стационарните пертурбации.

Да разгледаме едно състояние на водородоподобния атом с главно квантово число n с непертурбирана енергия

$$E_n = -\frac{E_0}{2}\frac{Z^2}{n^2}, \tag{5.8}$$

където $E_0 = me^4/\hbar^2$ е атомната единица за енергия (хартри). Съответната вълнова функция отчита израждането по проекциите m_l и m_s и е суперпозиция от състоянията с различни m_l и m_s,

$$|nljm_j\rangle = \sum_{m_l,m_s} \langle lm_lsm_s|jm\rangle|nlm_l\rangle|sm_s\rangle. \tag{5.9}$$

Средните стойности на поправките $\widehat{V}_1$, $\widehat{V}_2$ и $\widehat{V}_3$ в базиса $\{|nljm_j\rangle\}$ са диагонални,

$$\langle nljm_j|\widehat{V}_k|nl'j'm_j'\rangle = \langle V_k\rangle\delta_{ll'}\delta_{jj'}\delta_{m_jm_j'}, \tag{5.10}$$

където

$$\langle\widehat{V}_1\rangle = \langle nljm_j|\widehat{V}_1|nljm_j\rangle = \frac{Ze^2\hbar^2}{8m^2c^2}[R_{nl}(0)]^2, \tag{5.11а}$$

$$\langle\widehat{V}_2\rangle = -\frac{E^2}{2mc^2} - \frac{ZEe^2}{mc^2}\int_0^\infty [R_{nl}(r)]^2 r\mathrm{d}r - \frac{Z^2e^4}{2mc^2}\int_0^\infty [R_{nl}(r)]^2\mathrm{d}r, \tag{5.11б}$$

$$\langle\widehat{V}_3\rangle = \langle nljm_j|\widehat{V}_3|nljm_j\rangle = \frac{Ze^2\hbar^2}{2m^2c^2}\left\langle\frac{\widehat{\mathbf{s}}.\widehat{\mathbf{l}}}{r^3}\right\rangle = \frac{Ze^2\hbar^2}{2m^2c^2}\frac{\langle\widehat{\mathbf{j}}^2 - \widehat{\mathbf{l}}^2 - \widehat{\mathbf{s}}^2\rangle}{2}\langle r^{-3}\rangle. \tag{5.11в}$$

Тук ще използваме няколко полезни формули за средните стойности на различни степени на $\widehat{r}^k$,

$$\langle\widehat{r}^k\rangle = \langle R_{nl}(r)|\widehat{r}^k|R_{nl}(r)\rangle = \int_0^\infty [R_{nl}(r)]^2 r^{k+2}\mathrm{d}r. \tag{5.12}$$

Имаме за водородоподобния атом

$$\left\langle r^2\right\rangle = \frac{a^2 n^2}{2Z^2}\left[5n^2+1-3l(l+1)\right], \tag{5.13а}$$

$$\langle r\rangle = \frac{a}{2Z}\left[3n^2-l(l+1)\right], \tag{5.13б}$$

$$\left\langle r^{-1}\right\rangle = \frac{Z}{an^2}, \tag{5.13в}$$

$$\left\langle r^{-2}\right\rangle = \frac{Z^2}{a^2 n^3\left(l+\frac{1}{2}\right)}, \tag{5.13г}$$

$$\left\langle r^{-3}\right\rangle = \frac{2Z^3}{a^3 n^3 l(l+1)(2l+1)}. \tag{5.13д}$$

Така получаваме

$$\langle \widehat{V}_1\rangle = \begin{cases} 0 & \text{за } l \neq 0, \\ \dfrac{Z^4\alpha^2}{2n^3}E_0 & \text{за } l = 0. \end{cases} \tag{5.14а}$$

$$\langle \widehat{V}_2\rangle = \frac{Z^4\alpha^2}{2n^3}E_0\left(\frac{3}{4n}-\frac{1}{l+\frac{1}{2}}\right), \tag{5.14б}$$

$$\langle \widehat{V}_3\rangle = \frac{Z^4\alpha^2}{2n^3}E_0\frac{j(j+1)-l(l+1)-\frac{3}{4}}{l(l+1)(2l+1)} = \frac{Z^4\alpha^2}{2n^3}\frac{E_0}{2l+1}\times\begin{cases} 0 & \text{за } l=0, \\ \dfrac{1}{l+1} & \text{за } j = l+\frac{1}{2}, \\ -\dfrac{1}{l} & \text{за } j = l-\frac{1}{2}. \end{cases} \tag{5.14в}$$

където

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137} \tag{5.15}$$

е фундаментална физична константа, наречена *константа на фината структура*. Може да се покаже, че $v/c = \alpha$, където v е средната стойност на скоростта в основното състояние на водородния атом.

Общата релативистична поправка към енергиите на водородния атом се дава с

$$\epsilon_{nl}^{(1)} = \langle \widehat{V}_1\rangle + \langle \widehat{V}_2\rangle + \langle \widehat{V}_3\rangle. \tag{5.16}$$

За $l = 0$ имаме $j = \frac{1}{2}$ и получаваме

$$\epsilon_{nl}^{(1)} = \frac{Z^4\alpha^2}{2n^3}E_0\left(\frac{3}{4n}-1\right). \tag{5.17}$$

За $l = 1, 2, \ldots$ и $j = l+\frac{1}{2}$ имаме

$$\epsilon_{nl}^{(1)} = \frac{Z^4\alpha^2}{2n^3}E_0\left(\frac{3}{4n}-\frac{1}{l+1}\right). \tag{5.18}$$

За $l = 1, 2, \ldots$ и $j = l - \frac{1}{2}$ имаме

$$\epsilon_{nl}^{(1)} = \frac{Z^4\alpha^2}{2n^3} E_0 \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{l} \right). \tag{5.19}$$

Тези формули могат да бъдат обобщени в една обща формула:

$$\epsilon_{nl}^{(1)} = \frac{Z^4\alpha^2}{2n^3} E_0 \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{j + \frac{1}{2}} \right), \tag{5.20}$$

която се нарича *формула на Зомерфелд за фината структура.*

И така, състоянието на водородния атом с енергия E_n, дадена с формула (5.8), има израждане с кратност $2n^2$ (2 от спина, а n^2 от израждането по $l = 0, 1, 2, \ldots, n-1$ и $m = -l, -l+1, \ldots, l$):

$$\sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^{l} 1 = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2\sum_{l=0}^{n-1} l + \sum_{l=0}^{n-1} 1 = n(n-1) + n = n^2, \tag{5.21}$$

С релативистичната поправка на Зомерфелд (5.20) изродените нива се разцепват според стойността на пълния ъглов момент j:

$$E_{n,j} = -\frac{E_0}{2} \frac{Z^2}{n^2} \left[1 + \frac{Z^2\alpha^2}{n} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \right]. \tag{5.22}$$

Това разцепване на нивата се нарича *фина структура* на атомните спектри, оттук и името на константата α. За всяко дадено главно квантово число n броят на разцепените нива се определя от j, с n на брой възможни стойности

$$j = \tfrac{1}{2};\ \tfrac{3}{2};\ \tfrac{5}{2};\ \cdots;\ n - \tfrac{1}{2}. \tag{5.23}$$

Очевидно е, че израждането се сваля само частично, защото при фиксирани n и j има 2 възможни стойности на орбиталния момент l: $l = j \pm \frac{1}{2}$, които имат равни енергии.

Въз основа на казаното по-горе, състоянията на водородния атом се нареждат по нарастване на енергията по следния начин (отдолу $\uparrow$ нагоре):

$$\vdots$$

$$E_{3,\frac{5}{2}} : \quad 2d_{\frac{5}{2}}, \tag{5.24а}$$

$$E_{3,\frac{3}{2}} : \quad 3p_{\frac{3}{2}},\ 3d_{\frac{3}{2}}, \tag{5.24б}$$

$$E_{3,\frac{1}{2}} : \quad 3s_{\frac{1}{2}},\ 3p_{\frac{1}{2}}, \tag{5.24в}$$

$$E_{2,\frac{3}{2}} : \quad 2p_{\frac{3}{2}}, \tag{5.24г}$$

$$E_{2,\frac{1}{2}} : \quad 2s_{\frac{1}{2}},\ 2p_{\frac{1}{2}}, \tag{5.24д}$$

$$E_{1,\frac{1}{2}} : \quad 1s_{\frac{1}{2}}. \tag{5.24е}$$

Свръхфина (хиперфина) структура

Протонът е заредена частица със спин $s = \frac{1}{2}$ и следователно притежава магнитен момент

$$\boldsymbol{\mu}_p = g_p \mu_p \mathbf{s}_p, \tag{5.25}$$

където $g_p \approx 5.59$ е жиромагнитното число за протона, $\mathbf{s}_p$ е спинът на протона, а $\mu_p \equiv \mu_N = \hbar e/(2m_p c$ е ядреният магнетон, който е $m_p/m_e \approx 1836$ пъти по-малък от магнетона на Бор. Съгласно класическата електродинамика магнитният момент на протона създава магнитно поле от вида

$$\mathbf{B} = \frac{1}{cr^3}\left[3(\boldsymbol{\mu}_p.\mathbf{e}_r)\mathbf{e}_r - \boldsymbol{\mu}_p\right] + \frac{8\pi}{3c}\boldsymbol{\mu}_p \delta^3(\mathbf{r}), \tag{5.26}$$

където $\mathbf{e}_r = \mathbf{r}/r$. Физически можем да си обясним присъствието на делта-функцията като си представим протона като миниатюрен токов кръг, създаващ магнитно поле, като всички магнитни линии, създавани от него, трябва да минават през този миниатюрен кръг. Следователно, ако размерът на този токов кръг клони към нула, магнитното поле в тази точка ще клони към безкрайност, което се описва от делта-функцията.

Хамилтонианът, описващ взаимодействието на електрона с това магнитно поле и разглеждан като пертурбация, е

$$V_\mu = -\boldsymbol{\mu}_e.\mathbf{B}, \tag{5.27}$$

където

$$\boldsymbol{\mu}_e = g_e \mu_e \mathbf{s}_e, \tag{5.28}$$

където $g_e \approx -2$ за електрона, $\mathbf{s}_e$ е спинът на електрона, а $\mu_e = \hbar e/(2m_e c)$ е магнетонът на Бор. Следователно пертурбиращият Хамилтониан е

$$V_\mu = -g_e\mu_e g_p\mu_p \frac{3(\mathbf{s}_p.\mathbf{e}_r)(\mathbf{s}_e.\mathbf{e}_r) - (\mathbf{s}_e.\mathbf{s}_p)}{cr^3} - \frac{8\pi g_e\mu_e g_p\mu_p}{3c}(\mathbf{s}_e.\mathbf{s}_p)\delta^3(\mathbf{r}). \tag{5.29}$$

Тук пренебрегваме взаимодействието на спина на протона с магнитното поле, генерирано от орбиталния момент на електрона. Следователно резултатите са валидни за електронни състояния с орбитален момент $l = 0$.

Съгласно теорията на стационарните пертурбации от първи ред поправката към енергията на електрона е

$$\epsilon^{(1)}_{nlm} = \langle \psi_{nlm}|V_\mu|\psi_{nlm}\rangle. \tag{5.30}$$

Понеже разглеждаме състояния с $l = 0$, имаме $m = 0$. Нека освен това разгледаме само основното състояние $1s_{\frac{1}{2}}$, което има $n = 1$. Тогава

$$\epsilon^{(1)}_{nl} = -g_e\mu_e g_p\mu_p \left\langle \frac{3(\mathbf{s}_p.\mathbf{e}_r)(\mathbf{s}_e.\mathbf{e}_r) - (\mathbf{s}_e.\mathbf{s}_p)}{cr^3} \right\rangle - \frac{8\pi g_e\mu_e g_p\mu_p}{3c}\langle \mathbf{s}_e.\mathbf{s}_p\rangle |\psi_{100}(0)|^2. \tag{5.31}$$

Имаме $|\psi_{100}(0)|^2 = 4/a^3$, където $a = \hbar^2/(me^2) = 0.529 \times 10^{-10}$ m е атомната единица за дължина (радиус на Бор). Основното състояние на водородния атом $|\psi_{100}\rangle$ е сферично-симетрично и затова първият член в $\epsilon^{(1)}_{nlm}$ е равен на нула поради симетрията. Така получаваме

$$\epsilon^{(1)}_{100} = -\frac{32\pi g_e \mu_e g_p \mu_p}{3ca^3}\langle \mathbf{s}_e.\mathbf{s}_p\rangle. \tag{5.32}$$

Остава да пресметнем средната стойност на скаларното произведение на двата спина $\langle \mathbf{s}_e.\mathbf{s}_p\rangle$. Използваме аргументи, подобни на тези при линейния ефект на Зееман. Въвеждаме пълния спин на водородния атом

$$\mathbf{s} = \mathbf{s}_e + \mathbf{s}_p. \tag{5.33}$$

Понеже $\mathbf{s}^2 = \mathbf{s}_e^2 + \mathbf{s}_p^2 + 2\mathbf{s}_e.\mathbf{s}_p$, имаме

$$\langle \mathbf{s}_e.\mathbf{s}_p\rangle = \frac{\langle \mathbf{s}^2 - \mathbf{s}_e^2 - \mathbf{s}_p^2\rangle}{2} = \frac{s(s+1) - s_e(s_e+1) - s_p(s_p+1)}{2} = \frac{s(s+1)-\frac{3}{2}}{2}, \tag{5.34}$$

където сме използвали, че $s_e = s_p = \frac{1}{2}$. Полуаваме окончателно

$$\epsilon^{(1)}_{100} = \varepsilon\frac{2s(s+1)-3}{4}, \tag{5.35}$$

където $\varepsilon \approx 5.88$ μeV. Възможните стойности на пълния спин са $s = 0$ (синглет) и $s = 1$ (триплет). В тези два случая имаме

$$\epsilon^{(1)}_{100}(s=0) = -\tfrac{3}{4}\varepsilon, \qquad \epsilon^{(1)}_{100}(s=1) = \tfrac{1}{4}\varepsilon. \tag{5.36}$$

С други думи, вследствие на спин-спин взаимодействието на електрона и протона синглетното и триплетното състояния на основното ниво на водородния атом $1s_{\frac{1}{2}}$ се разцепват: синглетното се понижава с $-\frac{3}{4}\varepsilon$, а триплетното се повдига с $\frac{1}{4}\varepsilon$. Това представлява *свръхфината структура* на основното ниво на водородния атом.

Разцепването между синглетното и триплетното състояние е $\varepsilon \approx 5.88$ μeV, което е около m_e/m_p пъти по-малко от типичното разцепване на нивата при фината структура. Ако конвертираме енергия в дължина на вълната, $\lambda = \hbar c/\varepsilon$, получаваме

$$\lambda = 21.1 \text{ cm}. \tag{5.37}$$

Това е дължината на вълната на радиацията, излъчвана от водородния атом при възбуждане от синглетното състояние към триплетното състояние вследствие на удари между водородните атоми, последвано от преход към синглетното състояние. Това е прочутата в радиоастрономията дължина на вълната 21.1 cm, използвана през 1950-те години за откриването на спирална структура на нашата галактика.

В случая на произволен атом формулите (5.34) и (5.35) се заменят с

$$\epsilon^{(1)}_{nlm} = A[F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)], \tag{5.38}$$

където A е константа, която се определя в повечето случаи експериментално. I е пълният спин на ядрото (сумата от спиновете на всички протони и неутрони), J е пълният ъглов момент на електроните (сума от орбиталните и спиновите моменти), а F е общият спин на ядрото и електроните.

Ефект на крайния размер на ядрото

Протонът е много по-малък от радиуса на Бор a, но не е материална точка. Нека да преположим, че зарядът на протона (или ядрото за водородоподобните йони) е разпределен хомогенно в кълбо с радиус R ($R \ll a$). Тогава корекцията $V_R(r)$ към Кулоновия потенциал $V_0(r) = -Ze^2/r$ е

$$V_R(r) = -\frac{Ze^2}{2R}\left(3 - \frac{r^2}{R^2}\right) + \frac{Ze^2}{r} \quad (\text{за } r < R) \tag{5.39}$$

и $V_R(r) = 0$ за $r > R$. Поправката към енергията на основното състояние ψ_{100} съгласно теорията на стационарните пертурбации от първи ред е

$$\epsilon_1^{(1)} = \langle\psi_{100}(r)|V_R(r)|\psi_{100}(r)\rangle = \int_0^R |\psi_{100}(r)|^2 V_R(r) r^2 \mathrm{d}r. \tag{5.40}$$

Понеже $R \ll a$, можем да заместим в интеграла $\psi_{100}(r)$ с $\psi_{100}(0) = 2(Z/a)^{\frac{3}{2}}$ и да пресметнем интеграла. Получаваме

$$\epsilon_1^{(1)} = |\psi_{100}(0)|^2 Ze^2 \int_0^R \left[-\frac{1}{2R}\left(3 - \frac{r^2}{R^2}\right) + \frac{1}{r}\right] r^2 \mathrm{d}r \tag{5.41}$$

$$= \frac{4Z^4e^2}{a^3}\int_0^R \left[-\frac{3r^2}{2R} + \frac{r^4}{2R^3} + r\right] \mathrm{d} = \frac{4Z^4e^2}{a^3}\left[-\frac{R^2}{2} + \frac{R^2}{10} + \frac{R^2}{2}\right] \tag{5.42}$$

$$= \frac{2Z^4e^2R^2}{5a^3} = \frac{2Z^4}{5}\frac{R^2}{a^2}E_0, \tag{5.43}$$

където е използвано, че $a = \hbar^2/(me^2)$ и $E_0 = me^4/\hbar^2$. Понеже $R/a \sim 10^{-5}$ за водородния атом, тази поправка е много малка за него. За водородоподобните атоми обаче тя може да нарастне, понеже $Z > 1$, а също така и радиусът R нараства.