

# II.3 Rozszczepienie subtelne. Poprawka relatywistyczna Sommerfelda

## II.3.1 Mechanizmy fizyczne odpowiedzialne za rozszczepienie subtelne

Istnieją dwie przyczyny fizyczne rozszczepienia subtelnego:

- Efekt relatywistyczny zależny od zmiennej prędkości elektronów na orbitach eliptycznych dookoła jąder.
- Oddziaływanie momentów magnetycznych w atomie tzw. *sprzężenie spin-orbita*. To zagadnienie będzie omówione w cz. II.4.

Oba mechanizmy uzyskały wspólny i spójny opis za pomocą relatywistycznego równania Diraca.

## II.3.2 Poprawka relatywistyczna- omówienie jakościowe

Sommerfeld (1916) doszedł do wniosku, że powinno się dopuścić orbity eliptyczne, podobnie jak w problemie Keplera.

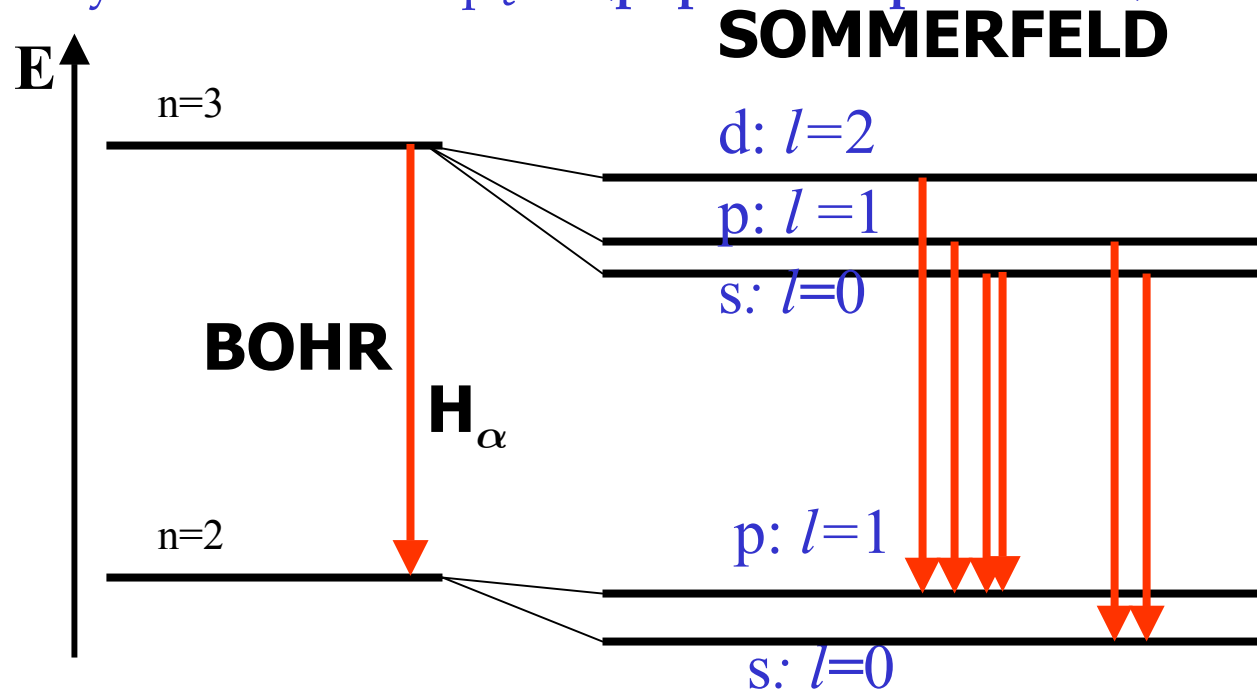
Na kolistych orbitach Bohra prędkość elektronów jest stała. Na orbitach eliptycznych prędkość zmienia się w zależności od odległości od jądra. Prędkość elektronów w atomie wodoru jest  $< 1\%c$  ale relatywistyczny wzór na pęd i energię powoduje niewielkie zmiany energii orbit o różnych małych półosiach (których długość zależy od orbitalnego momentu pędu  $L$ ).

Sommerfeld policzył wielkość tych zmian energii w zależności od orbitalnej liczby kwantowej  $l$ . Pokazał także, że wartości orbitalnej liczby kwantowej zależą od  $n$ - głównej liczby kwantowej w modelu Bohra:  $l=0, \dots, n-1$ , zaś poziom Bohra opisywany przez  $n$  rozszczepia się na  $n$  podpoziomów o różnych  $l$ .

*Mówimy, że efekty relatywistyczne znoszą degenerację energii poziomów ze względu na orbitalną liczbę kwantową  $l$ .*

## II.3.2 Poprawka relatywistyczna omówienie jakościowe cd.

Podstawową konsekwencją uzupełnienia modelu Bohra jest pojawienie się zależności energii poziomów nie tylko od głównej liczby kwantowej  $n$  ale także od orbitalnej liczby kwantowej  $l$  (*poprawki relatywistyczne*) i/lub liczby kwantowej  $j$  związanej z całkowitym momentem pędu (*poprawki spin-orbita*).



## II.3.2 Poprawka relatywistyczna omówienie jakościowe cd.

Wzór Sommerfelda na energie poziomów atomów wodoropodobnych uwzględniający pierwszą poprawkę relatywistyczną (rzędu  $(v/c)^2 \approx \alpha^2$ ):

$$E_{n,\ell} = -R_{\infty}hc \left\{ \frac{Z^2}{n^2} + \frac{Z^4 \alpha^2}{n^4} \left( \frac{n}{\ell + 1} - \frac{3}{4} \right) \right\}$$

gdzie stała struktury subtelnej dana jest wzorem:

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137} \approx \frac{v(1 - \text{sza orbita Bohra})}{c}$$

## II.3.3 Dygresja: symbole spektroskopowe

Poziomy (termy, stany) w atomach oznaczamy symbolami spektroskopowymi np.:

Główna liczba kwantowa  $n$ .  
Tu  $n=2$ .

Multipletowość  $2s+1$ ;  
Tu  $s=1/2$ .

Wartość orbitalnej liczby kwantowej  $l$ . Tradycyjnie oznaczana literami: S ( $l=0$ ), P ( $l=1$ ), D ( $l=2$ ), F ( $l=3$ ) itd.  
Tu  $l=0$ .

Wartość liczby całkowitego momentu pędu  $j=1/2$

**2 2S 1/2**

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

## Dygresja: symbole spektroskopowe cd.

### Komentarze:

- **Oznaczenia  $l$ :**

- małe litery – stany jednoelektronowe np. w atomie wodoru  $1s$ ,
- duże litery – stany wieloelektronowe, wszystkie liczby dotyczą sum wektorowych spinów, orbitalnych momentów pędu i całkowitych momentów pędu stanu wieloelektronowego.

- **Pochodzenie oznaczeń literowych dla  $l$ :**

Nazwy serii widmowych w widmie sodu:

P= Principal: przejścia z  $n=3, 4, \dots, l=1$  na  $n=3, l=0$ ,

S=Sharp: przejścia z  $n=4, 5, \dots, l=0$  na  $n=3, 4, \dots, l=1$ ,

D=Diffuse: przejścia z  $n=3, 4, \dots, l=2$  na  $n=3, 4, \dots, l=1$ ,

F=Fundamental: przejścia z  $n>3, l=3$  na  $n=3, l=2$

# Dygresja: symbole spektroskopowe cd.

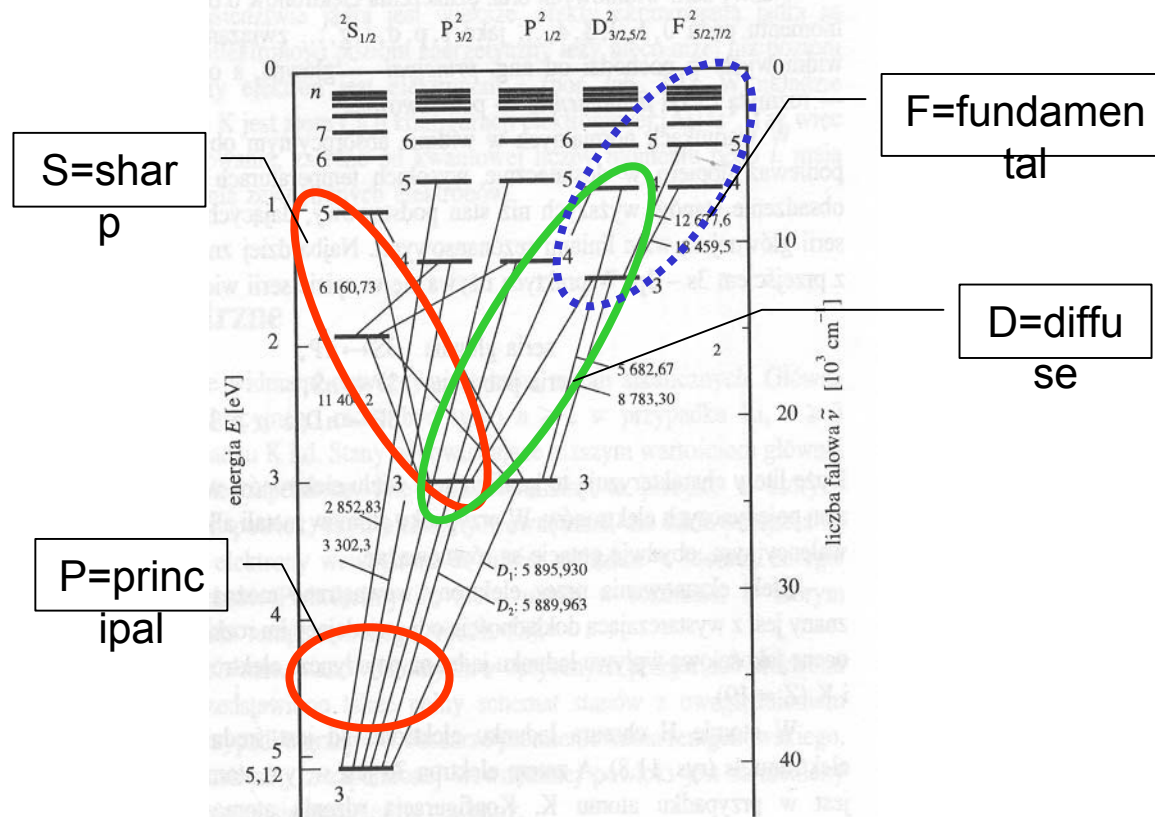


Diagram Grotaria dla przejść elektronów walencyjnych sodu Na



## II.3.3 Wyprowadzenie wzoru Sommerfelda

Relatywistyczny wzór na pęd:

$$\mathbf{p} = m\gamma\mathbf{v}$$

Składowe radialna i transwersalna pędu (we współrzędnych biegunowych w płaszczyźnie ruchu):

$$p_r = m\gamma\dot{r} \quad p_\phi = m\gamma r^2\dot{\phi} = L = \text{const}$$

zaś wzór na czynnik Lorentza:

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{1}{c^2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\phi}^2)}}$$

Ruch odbywa się w polu siły kulombowskiej o potencjale  $V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

Energia całkowita:

$$E = mc^2(\gamma - 1) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \left( \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} - mc^2 \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

## Wyprowadzenie wzoru Sommerfelda cd.

**Ruch cząstki relatywistycznej odbywa się po krzywej rozetkowej danej wzorem:**

$$r(\phi) = \frac{p}{1 - \epsilon \cos(g\phi)}$$

**parametr  $g \neq 1$  sprawia, że elipsa się nie zamyka, tworząc rozetę.**

## Wyprowadzenie wzoru Sommerfelda cd.

# Warunki kwantowania Bohra-Sommerfelda

Sommerfeld założył spełnienie t.zw. warunków kwantowania osobno dla radialnej i transwersalnej składowej pędu:

$$J_1 = \oint p_r dr = \oint m\dot{r}r dr = n_r h$$

$$J_2 = \oint p_\phi d\phi = \oint mr^2\dot{\phi} d\phi = 2\pi p_\phi = kh$$

Przedostatnia równość wynika z tego, że  $p_\phi$  jest zachowane. Ostatnia równość jest warunkiem kwantowania.

Ostatecznie dostajemy  $p_\phi = \frac{kh}{2\pi} = k\hbar$

## Wyprowadzenie wzoru Sommerfelda cd.

Obliczymy całkę  $J_1$  przekształcając relatywistyczne wyrażenia na składowe pędu oraz korzystając z zasady zachowania energii:

$$p_r = m\gamma\dot{r} = m\gamma\beta_r c \text{ gdzie } \beta_r^2 = \frac{p_r^2 c^2}{E^2} = \frac{p_r^2 c^2}{p_r^2 c^2 + \frac{p_\phi^2 c^2}{r^2} + mc^2}$$

Stąd

$$\dot{r}^2 = \frac{p_r^2 c^2}{p_r^2 + \frac{p_\phi^2}{r^2} + m^2 c^2}$$

Analogicznie

$$(r\dot{\phi})^2 = \frac{p_\phi^2 c^2}{p_r^2 + \frac{p_\phi^2}{r^2} + m^2 c^2}$$

## Wyprowadzenie wzoru Sommerfelda cd.

Korzystając z prawa zachowania energii i zachowania momentu pędu obliczymy  $p_r$ , podstawimy pod całkę  $J_1$  i skorzystamy z reguły całkowania  $J_1 = n_r h$ .

$$E = c \sqrt{p_r^2 + \left(\frac{p_\phi}{r}\right)^2} + (mc^2)^2 - mc^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{oraz} \quad \left(\frac{p_\phi}{r}\right)^2 = \left(\frac{kh}{2\pi r}\right)^2$$

dają nam

$$p_r = \sqrt{\left(\frac{E^2}{c^2} + 2mE\right) + \frac{2}{r} \left(\frac{e^2 E}{4\pi\epsilon_0 c^2} + \frac{me^2}{4\pi\epsilon_0}\right) + \frac{1}{r^2} \left(\frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} - \left(\frac{k^2 h^2}{4\pi^2}\right)\right)}$$

## Wyprowadzenie wzoru Sommerfelda cd.

$$J_1 = \oint \mathbf{p}_r dr = n_r h$$

$$J_1 = \oint \frac{1}{r} \sqrt{Ar^2 + Br + C} =$$

$$= \sqrt{Ar^2 + Br + C} + \frac{B}{\sqrt{-A}} \arcsin \left( \frac{-\frac{Ar}{2} - B}{\sqrt{B^2 - AC}} \right) + \sqrt{C} \cdot \arcsin \left( \frac{Br + C}{r\sqrt{B^2 - AC}} \right)_{r_{\min}}^{r_{\max}}$$

Całkowanie  $\oint dr$  oznacza całkowanie od minimalnej do maksymalnej odległości od jądra: od  $r_{\min}$  do  $r_{\max}$ . Wobec tego oba arcusy dają po  $2\pi$  zaś wyrażenie pod pierwiastkiem zeruje się dla  $r_{\max}$  i  $r_{\min}$  co daje nam ostatecznie:

$$J_1 = 2\pi \left( \frac{B}{\sqrt{-A}} + \sqrt{C} \right) = 2\pi \left( \frac{\frac{me^2}{4\pi\epsilon_0} + \frac{e^2 E}{4\pi\epsilon_0 c^2}}{\sqrt{-2mE - \frac{E^2}{c^2}}} - \sqrt{\frac{k^2 h^2}{4\pi^2} - \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0 c)^2}} \right) = n_r h$$

## Wyprowadzenie wzoru Sommerfelda cd.

$$\mathbf{J}_1 = 2\pi \left( \frac{\frac{me^2}{4\pi\epsilon_0} + \frac{e^2\mathbf{E}}{4\pi\epsilon_0 c^2}}{\sqrt{-2m\mathbf{E} - \frac{\mathbf{E}^2}{c^2}}} - \sqrt{\frac{\mathbf{k}^2 \hbar^2}{4\pi^2} - \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0 c)^2}} \right) = \mathbf{n}_r \hbar$$

Poszukujemy rozwiązania  $\mathbf{E} = \mathbf{E}(\mathbf{n}_r, \mathbf{k})$ .

$$\mathbf{J}_1 = 2\pi \left( \frac{\frac{me^2}{4\pi\epsilon_0} \left(1 + \frac{\mathbf{E}}{mc^2}\right)}{\sqrt{-m^2 c^2 \left[ \left(\frac{\mathbf{E}}{mc^2} + 1\right)^2 - 1 \right]}} - \frac{\mathbf{k}\hbar}{2\pi} \sqrt{1 - \frac{4\pi^2 e^4}{\mathbf{k}^2 \hbar^2 (4\pi\epsilon_0 c)^2}} \right) = 2\pi \hbar \mathbf{n}_r$$

Wprowadźmy stałą struktury subtelnej

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c}$$

oraz zmienną pomocniczą  $\xi = 1 + \frac{\mathbf{E}}{mc^2}$ . Dostajemy

$$\mathbf{J}_1 / 2\pi = \left[ \frac{\alpha \hbar \xi}{\sqrt{1 - \xi^2}} - \mathbf{k} \hbar \sqrt{1 - \frac{\alpha^2}{\mathbf{k}^2}} \right] = \hbar \mathbf{n}_r$$

## Wyprowadzenie wzoru Sommerfelda cd.

Przekształcając dostajemy

$$\frac{\xi}{\sqrt{1-\xi^2}} = \frac{1}{\alpha} \left( n_r + \sqrt{k^2 - \alpha^2} \right)$$

$$\xi = \left( 1 + \frac{E}{m c^2} \right) = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\alpha^2}{\left( n_r + \sqrt{k^2 - \alpha^2} \right)^2}}} \approx$$

$$\approx 1 - \frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{(n_r + k)^2} - \frac{\alpha^4}{2 (n_r + k)^4} \left( 1 + \frac{n_r}{k} - \frac{3}{4} \right) + \dots$$

Oddtwarzamy więc wynik Bohra z  $n = n_r + k$

$$E = - \frac{1}{2} \frac{m c^2 Z^2 \alpha^2}{n^2} \left[ 1 + \frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} \left( \frac{n}{k} - \frac{3}{4} \right) + \dots \right]$$

oraz dostajemy poprawki wyższego rzędu w  $\alpha$



## Wyprowadzenie wzoru Sommerfelda cd.

Wprowadzając główną liczbę kwantową

$$n = n_r + k$$

oraz orbitalną liczbę kwantową

$$\ell = k + 1$$

Dostajemy ostatecznie wzór Bohra- Sommerfelda

$$\begin{aligned}
 E(n, \ell) &= \frac{1}{2} \frac{m c^2 Z^2 \alpha^2}{n^2} \left[ 1 + \frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} \left( \frac{n}{\ell + 1} - \frac{3}{4} \right) + \dots \right] = \\
 &= -R_{\infty} h c \left[ \frac{1}{n^2} + \frac{\alpha^2}{n^4} \left( \frac{n}{\ell + 1} - \frac{3}{4} \right) + \dots \right]
 \end{aligned}$$

## II.3.4 Struktura subtelna wodoru dla kilku pierwszych $n$ :

- $n=1, l=0$

$$E_{1,0} = -Rhc \left\{ 1 + \frac{\alpha^2}{4} \right\}$$

- $n=2, l=0,1$

$$E_{2,0} = -\frac{Rhc}{2^2} \left\{ 1 + \frac{\alpha^2}{2^2} \left( \frac{2}{1} - \frac{3}{4} \right) \right\} = -\frac{Rhc}{4} \left\{ 1 + \frac{5\alpha^2}{16} \right\}$$

$$E_{2,1} = -\frac{Rhc}{2^2} \left\{ 1 + \frac{\alpha^2}{2^2} \left( 1 - \frac{3}{4} \right) \right\} = -\frac{Rhc}{4} \left\{ 1 + \frac{\alpha^2}{16} \right\}$$

gdzie

$$a_2 = \frac{R\alpha^2}{16} \approx 0.36 \text{ cm}^{-1}$$

## Struktura subtelna wodoru dla kilku pierwszych n cd.

$n=3, l=0,1,2:$

$$E_{3,0} = -\frac{Rhc}{3^2} \left\{ 1 + \frac{\alpha^2}{3^2} \left( \frac{3}{1} - 3/4 \right) \right\} = -\frac{Rhc}{9} \left\{ 1 + \frac{\alpha^2}{9} \frac{9}{4} \right\}$$

$$E_{3,1} = -\frac{Rhc}{3^2} \left\{ 1 + \frac{\alpha^2}{3^2} \left( \frac{3}{2} - 3/4 \right) \right\} = -\frac{Rhc}{9} \left\{ 1 + \frac{\alpha^2}{9} \frac{3}{4} \right\}$$

$$E_{3,2} = -\frac{Rhc}{3^2} \left\{ 1 + \frac{\alpha^2}{3^2} \left( \frac{3}{3} - 3/4 \right) \right\} = -\frac{Rhc}{9} \left\{ 1 + \frac{\alpha^2}{9} \frac{1}{4} \right\}$$

gdzie

$$a_3 = \frac{R\alpha^2}{36} \approx \approx 0.01 \text{ cm}^{-1}$$

Struktura subtelna wodoru dla kilku pierwszych n cd.

Linia  $H_\alpha$  jest więc dubletem dwóch linii odległych o  $a_2 \sim 0.36 \text{ cm}^{-1}$  (przejścia do stanów 2s i 2p). Każda z tych linii powinna się składać z trypletu linii rozszczepionych na poziomie n=3 (stany 3s, 3p, 3d). Rozszczepienie poziomów o n=3 wynosi  $a_3/9 \sim 0.001 \text{ cm}^{-1}$  i jest bardzo małe. Naprawdę widać 3 silne i 2 słabe linie.

Obowiązują bowiem dodatkowe reguły tzw. reguły wyboru, które wymagają, żeby dla silnych linii:

$$\Delta l = \pm 1$$

$\Delta n$  – brak ograniczeń

# Struktura subtelna wodoru dla kilku pierwszych $n$ cd.

