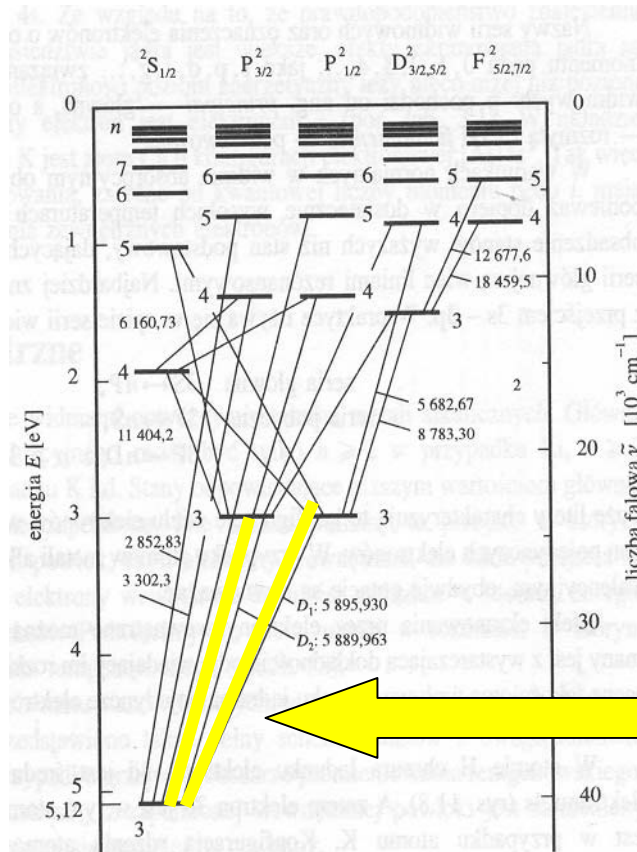


II.5 Sprzężenie spin-orbita - oddziaływanie orbitalnych i spinowych momentów magnetycznych

Sprzężenie spin - orbita jest drugim, po efektach relatywistycznych, źródłem rozszczepienia subtelnego w atomie wodoru i atomach metali alkalicznych

Widmo elektronów walencyjnych sodu



Rozszczepienie $3S-3P$
jest rozszczepieniem subtelnym

Rozszczepienie $3P_{1/2} - 3P_{3/2}$ jest
także rozszczepieniem subtelnym

Żółty dublet sodu

Diagram Grotariański dla przejść elektronów walencyjnych sodu Na

II.5.1 Poprawka relatywistyczna nie tłumaczy dubletu sodu

Efekt relatywistyczny obliczony przez Sommerfelda nie jest jedynym źródłem rozszczepienia subtelnego.

Dowodem na to jest np. rozszczepienie żółtej linii sodu czyli przejść elektronów walencyjnych z poziomu 3P na poziom 3S. Rozszczepienie poziomów o $n=3$ i różnych wartościach l wynosi ok. 2 eV jest w większości opisane wzorem Sommerfelda.

Zgodnie ze wzorem Sommerfelda energie poziomów zależą od n i l , czyli nie powinno nastąpić dalsze rozszczepienie tej linii.

Doświadczalnie obserwuje się jednak dwie linie:

D_1 o długości fali 589.5930 nm

D_2 o długości fali 589,9963 nm

Poprawka relatywistyczna nie tłumaczy dubletu sodu cd.

Dokładne badania pokazują, że za pojawienie się dubletu odpowiedzialne jest rozszczepienie stanu $3P$ na dwa stany o różnych całkowitych momentach pędu $j=1/2$ i $j=3/2$. Dzięki oddziaływaniom momentów magnetycznych orbitalnego i spinowego stany o równoległych i antyrównoległych ustawieniach wektorów L i S mają nieco różne energie.

**Takie oddziaływania nazywamy
oddziaływaniami
spin-orbita (LS)**

II.5.2 Klasyczne obliczenie poprawki spin- orbita

Sprzężenie L-S momentów magnetycznych powoduje skorelowanie i sumowanie się momentu orbitalnego L i spinu s do wektora całkowitego momentu pędu J .

Liczba kwantowa j określająca długość J może przyjmować dwie wartości: $l+1/2$ lub $l-1/2$.

W atomie sodu

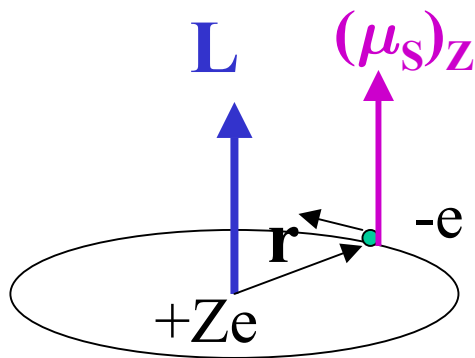
Stan 3S w notacji spektroskopowej to $3^2S_{1/2}$; nie jest rozszczepiony.

Stan 3P to dwa stany: $3^2P_{1/2}$ i $3^2P_{3/2}$; jest rozszczepiony.

Klasyczne obliczenie poprawki spin-orbita cd.

Obliczenie rozszczepienia spin-orbita

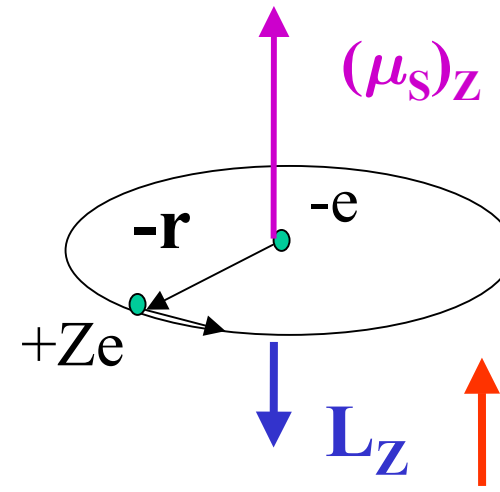
W układzie spoczynkowym jądra



W układzie elektronu

$$\vec{B}_l = + \frac{Ze\mu_0}{4\pi r^3} [(-\vec{v}) \times (-\vec{r})] = - \frac{Ze\mu_0}{4\pi r^3} [(-\vec{v}) \times (\vec{r})] = - \frac{Ze\mu_0}{4\pi m_e r^3} \vec{L}_z$$

Pole obliczamy w układzie spoczynkowym elektronu.



Klasyczne obliczenie poprawki spin- orbita cd.

Spin i związany z nim moment magnetyczny elektronu dokonuje precesji w polu magnetycznym wytwarzanym przez jądro. Dla konsystencji musimy opisać pole magnetyczne w układzie jądra, czyli wrócić na lewy rysunek z poprzedniej transparencji. Zwrot wektora \mathbf{L} zmienia się. Okazuje się, że w wyniku tej transformacji nie tylko kierunek pola \mathbf{B}_l ulega zmianie ale również jego długość zmniejsza się o połowę. Jest to tzw. czynnik Thomasa, efekt relatywistycznej transformacji pola magnetycznego. Ostatecznie więc w układzie jądra:

$$\vec{\mathbf{B}}_{\ell} = \frac{1}{2} \frac{Ze\mu_0}{4\pi m_e r^3} \vec{\mathbf{L}}$$

Klasyczne obliczenie poprawki spin- orbita cd.

Energia elektronu (w tym przybliżeniu) dana jest więc ostatecznie następującym wzorem:

$$E_{n,l,j} = E_{n,l} (\text{Bohr} - \text{Sommerfeld}) + E_{LS}$$

gdzie

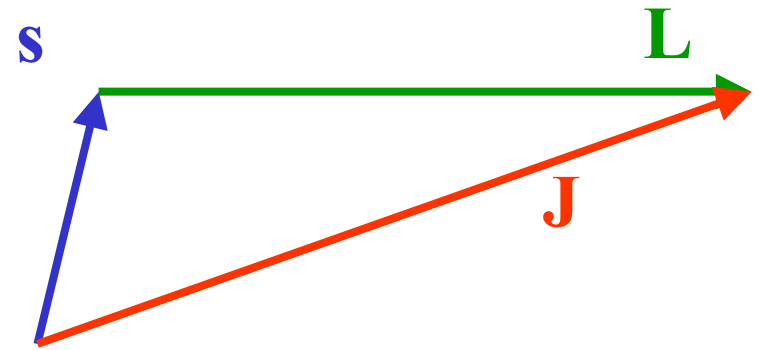
$$E_{LS} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_\ell = \frac{Ze^2 \mu_0}{8\pi m_e^2 r^3} \left((\vec{s} \cdot \vec{L}) \right)$$

Poprawka spin orbita

$$E_{LS} = a(r) \left(|\vec{L}| |\vec{s}| \cos \left(\angle \vec{L}, \vec{s} \right) \right) \quad \text{gdzie } a(r) = \frac{Ze^2 \mu_0}{8\pi m_e^2 r^3}$$

Klasyczne obliczenie poprawki spin- orbita cd.

Obliczenie iloczynu skalarnego najwygodniej skorzystać z twierdzenia cosinusów:



$$|\vec{\mathbf{L}}| \cdot |\vec{\mathbf{s}}| \cos(\angle \vec{\mathbf{L}}, \vec{\mathbf{s}}) = \frac{|\vec{\mathbf{J}}|^2 - |\vec{\mathbf{L}}|^2 - |\vec{\mathbf{s}}|^2}{2} = \frac{\mathbf{j}(\mathbf{j} + 1) - \ell(\ell + 1) - \mathbf{s}(\mathbf{s} + 1)}{2} \hbar^2$$

Klasyczne obliczenie poprawki spin- orbita cd.

Ostatecznie dostajemy:

$$\mathbf{E}_{\text{LS}} = \frac{\mathbf{a}(\mathbf{r})\hbar^2}{2} [\mathbf{j}(\mathbf{j} + 1) - \ell(\ell + 1) - \mathbf{s}(\mathbf{s} + 1)]$$

Współczynnik $\mathbf{a}(\mathbf{r}) \sim \mathbf{Z}/r^3 \sim \mathbf{Z}^4/n^3$. Dokładniejszy wynik oparty o obliczenia z równania Schroedingera (r. Pauliego) daje nam:

$$\mathbf{a}(\mathbf{r}) \sim \frac{\mathbf{Z}^4}{n^3 (\ell + \frac{1}{2}) (\ell + 1) \ell}$$

II.5.2.1 Dygresja: czynnik Thomasa

Dokonując transformacji Gallileusza od (niemal inercjalnego) układu jądra do układu spoczynkowego elektronu, korzystając w tym układzie z prawa Biota-Savarta i transformując wynik z powrotem do układu inercjalnego otrzymaliśmy wyrażenie na pole magnetyczne działające na spinowy moment magnetyczny elektronu:

$$\vec{B}_\ell = \frac{Ze\mu_0}{4\pi} \left(\vec{v} \times \frac{\vec{r}}{r^3} \right) = -\frac{Ze\mu_0}{4\pi m_e r^3} \vec{L} = -\frac{1}{m_e c^2} \left(\frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right) \vec{L}$$

czynnik Thomasa cd.

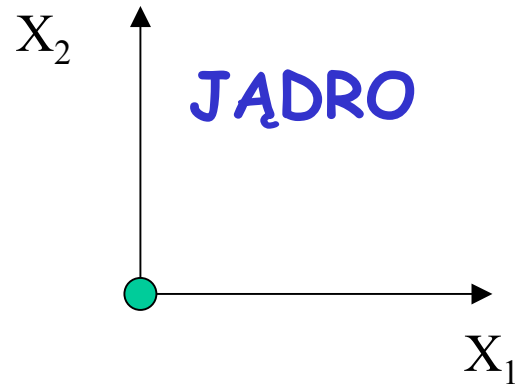
Pokażemy teraz, że poprawne wyrażenie relatywistyczne wymaga uwzględnienia t.zw. czynnika Thomasa ($= 1/2$) i precesji Thomasa, nawet wtedy gdy prędkości nie są bliskie c .

L. H. Thomas Nature, 117, 514 (1926)

Precesja Thomasa jest relatywistycznym efektem kinematycznym, który występuje zawsze gdy w układzie występuje przyspieszenie, mające składową prostopadłą do wektora prędkości. Częstość precesji Thomasa dana jest wzorem:

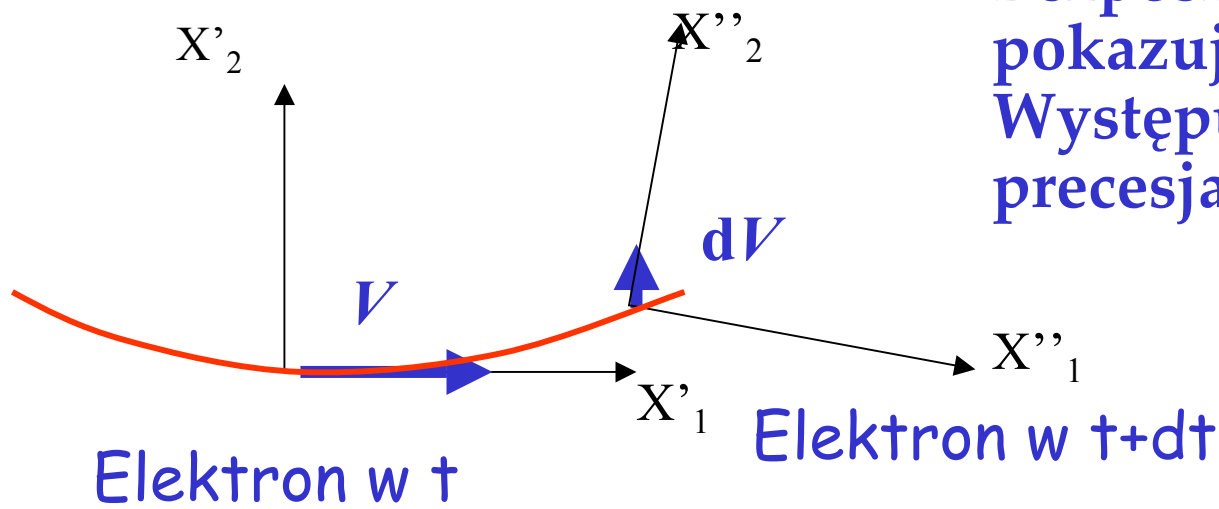
$$\omega_T = \frac{\gamma^2}{\gamma + 1} \frac{\vec{a} \times \vec{v}}{c^2}$$

czynnik Thomasa cd.



Wektor prędkości względnej O'' w O powinien być przeciwnie skierowany do wektora prędkości względnej O w O'' .

Bezpośredni rachunek pokazuje, że tak nie jest. Występuje dodatkowa precesja.



czynnik Thomasa cd.

Składowe prędkości O'' w O

$$v_1 = \frac{dv_1 + V}{1 - \frac{V_1 dv_1}{c^2}} = V$$

$$v_2 = \frac{dv_2}{\gamma \left(1 - \frac{V_1 dv_1}{c^2}\right)} = \frac{dv}{\gamma}$$

$$\theta = \tan \theta = \frac{v_2}{v_1} = \frac{dv}{\gamma V}$$

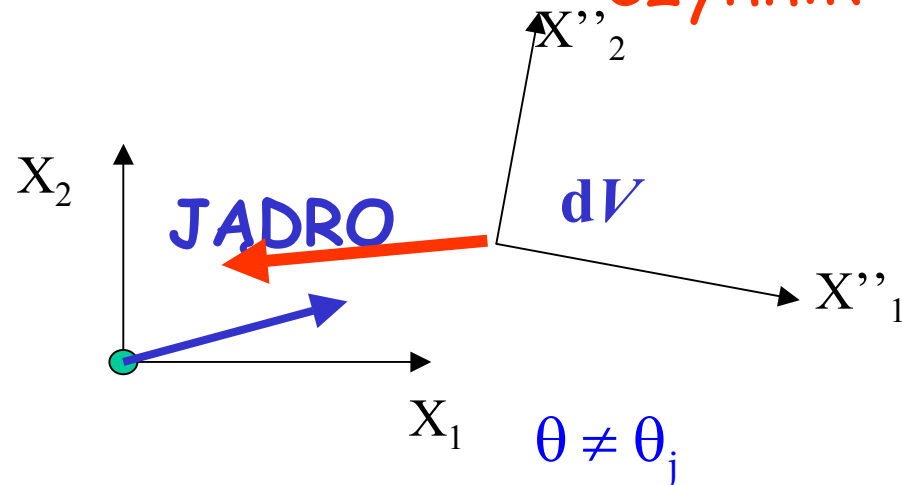
Składowe prędkości O w O''

$$v_{j1} = \frac{(-V_1) \left(1 - \frac{dv^2}{c^2}\right)^{1/2}}{1 - \frac{dv V_2}{c^2}} = -V \left(1 - \frac{dv^2}{c^2}\right)^{1/2}$$

$$v_{j2} = \frac{V_2 - dv_2}{1 - \frac{dv V_2}{c^2}} = -dv$$

$$\theta_j \approx \tan \theta_j = \frac{dv}{V \left(1 - \frac{dv^2}{c^2}\right)^{1/2}} \approx \frac{\sim dv}{V}$$

czynnik Thomasa cd.



$$d\theta = \theta_j - \theta \approx \frac{dv}{V} \left(1 - 1 + \frac{V^2}{2c^2} \right) = \frac{Vdv}{2c^2} = \frac{Va \cdot dt}{2c^2}$$

$$\omega_T = \frac{d\theta}{dt} = \frac{Va}{2c^2}$$

$$\vec{\omega}_T = -\frac{\vec{V} \times \vec{a}}{2c^2}$$

czynnik Thomasa cd.

Precesja spinowego momentu magnetycznego zachodzi więc z częstością:

$$\omega = \omega_L + \omega_T$$

Gdzie:

$$\omega_L = -\frac{g_s \mu_B}{c\hbar} (\vec{V} \times \vec{E}) = -\frac{e}{mc^2} (\vec{V} \times \vec{E})$$

$$\omega_T = -\frac{1}{2c^2} \left(\vec{V} \times \left(-\frac{e\vec{E}}{m} \right) \right) = +\frac{e}{2mc^2} (\vec{V} \times \vec{E})$$

$$\omega = -\frac{e}{2mc^2} (\vec{V} \times \vec{E})$$

czynnik Thomasa cd. Bezpośrednie obliczenie B , z relatywistycznej transformacji pól E i B

W układzie własnym jądra działa pole kulombowskie.

$$\vec{E} = -\frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{r}}{r^3}$$

Poruszający się elektron widzi pole magnetyczne, które jest transformacją Lorentza pola kulombowskiego jądra.

Problem techniczny: tr. Lorentza daje się prosto zastosować dla ruchów prostoliniowych (pchnięć, boostów Lorentzowskich). Dla ruchów z obrotami wymaga to więcej uwagi, patrz np.

E. Wigner, Ann. Math 40,149, (1939)

Można jednak zastosować proste rozumowanie pozwalające policzyć pole magnetyczne powodujące precesję spinu elektronu w układzie spoczynkowym jądra.

czynnik Thomasa cd.

Będziemy szukać takiej wartości pola B_l , które dokładnie skompensuje siłę elektryczną, tak, żeby elektron poruszał się po prostej. Nie będzie wtedy żadnego obrotu i można będzie zastosować transformację Lorentza dla boostów.

Chcemy, żeby szukane B_l było:

1. Liniowe w składowych E ,
2. Prostopadłe do E
3. Prostopadłe do wektora prędkości elektronu V
4. Z tr. Lorentza dla pól:

$$\vec{B}_l = \beta \vec{B} + \alpha \frac{\vec{E} \times \vec{V}}{c^2}$$

(Dla ogólności wprowadziliśmy dodatkowe zewnętrzne pole magnetyczne działające w układzie elektronu.)

czynnik Thomasa cd.

Równowaga sił elektr. i magn.

$$\vec{E} = -\vec{V} \times \vec{B}$$

Transformacja pól:

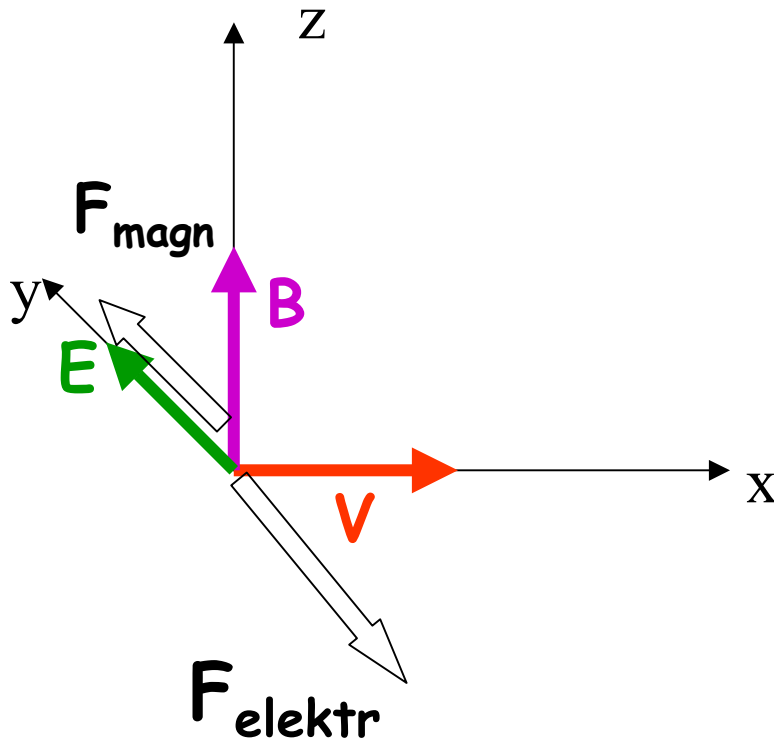
$$\begin{aligned} B_{\ell z} &= \gamma(B_z - E_y V_x / c^2) \\ &\approx B_z + B_z V_x^2 / c^2 \left(\frac{1}{2} + \frac{3}{8} \beta^2 + \dots \right) - \frac{E_y V_x}{c^2} \left(1 + \frac{1}{2} \beta^2 + \dots \right) \\ &= B_z - \frac{E_y V_x}{c^2} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{8} \beta^2 + \dots \right) \end{aligned}$$

bo

$$B_z V_x^2 = E_y V_x \text{ z równowagi sił}$$

ostatecznie

$$\vec{B}_\ell = \vec{B} + \frac{\vec{E} \times \vec{V}}{2c^2}$$



czynnik Thomasa cd.

Człon spin- orbita uwzględniający precesję Thomasa i oddziaływanie z zewnętrznym polem B:

$$E_{LS} = -\frac{g_s e}{2mc} \vec{s} \cdot \vec{B} + \frac{g_s - 1}{2} \frac{\vec{s} \cdot \vec{L}}{m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr}$$

Precesja spinu w polu magnetycznym (pr. Thomasa):

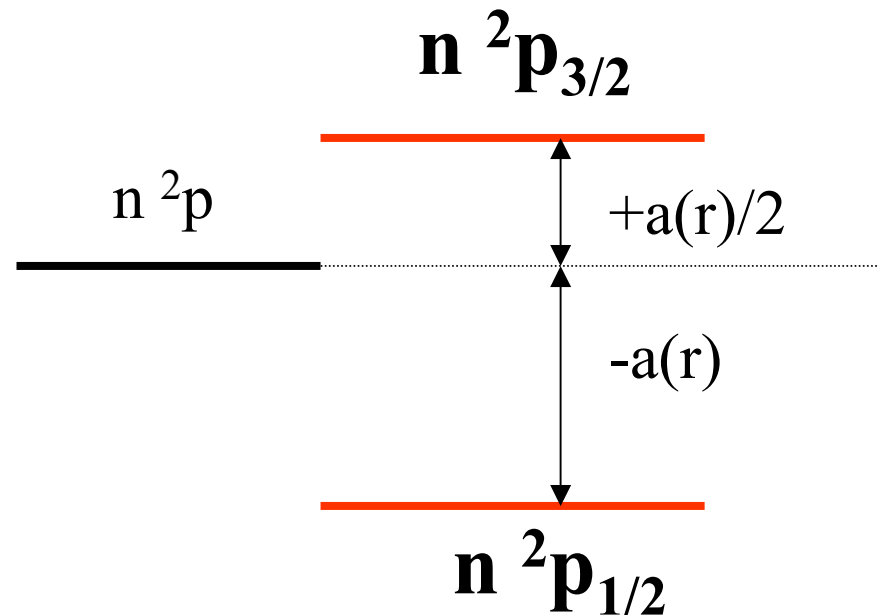
$$\frac{d\vec{s}}{dt} = \frac{e}{mc} \vec{s} \times \left[\left(\frac{g_s}{2} - 1 + \frac{1}{\gamma} \right) \vec{B} - \left(\frac{g_s}{2} - 1 \right) \frac{\gamma}{\gamma + 1} (\vec{\beta} \cdot \vec{B}) \vec{\beta} - \left(\frac{g_s}{2} - \frac{\gamma}{\gamma + 1} \right) \vec{\beta} \times \vec{E} \right]$$

II.5.3 Zastosowanie E_{LS} do obliczenia rozszczepienia stanów p w wodorze

Dla wodoru $Z=1$, $r \sim 2a_0$:

$$E_{LS} \sim 10^{-4} E_n, \quad B_l \sim 1T$$

Dla stanów p:



czynnik Thomasa cd.- sprzężenie LS w jądrach atomowych

W jądrach atomowych nukleony poruszają się w krótkozasięgowym, sferycznym potencjale V_N .

Poprawka spin- orbita w jądrach:

$$E_{LS, \text{nukcl}} = -\frac{1}{2M^2 c^2} \vec{s} \cdot \vec{L} \left(\frac{1}{r} \frac{dV_N}{dr} \right)$$

Znak LS w jądrach jest przeciwny niż w atomach!

Duplety są „odwrócone”

II.5.4 Jak to jest naprawdę czyli w pełni relatywistyczna poprawka na rozszczepienie subtelne

Zarówno poprawka relatywistyczna Sommerfelda jak i wyprowadzona półklasycznie poprawka spin-orbita zostały wyprowadzone bardziej dokładnie przez Diraca z jego równania relatywistycznego. Dirac otrzymał następujące wyrażenie na **sumę tych efektów**:

$$E_{SS} = E_{rel} + E_{LS} = -E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left(\frac{1}{j + 1/2} - \frac{3}{4n} \right)$$

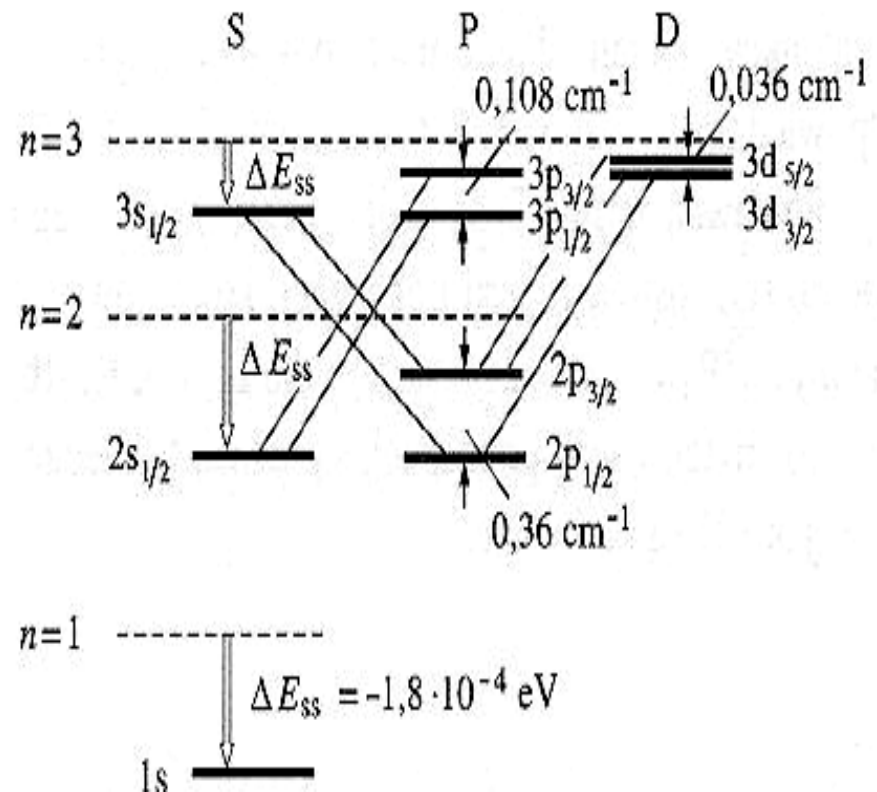
Na następnej transparencji widzimy schemat rozszczepień poziomów wodoru dany przez teorie Diraca

Relatywistyczna poprawka na rozszczepienie subtelne wg. Diraca cd.

Schemat rozszczepień subtelnych wodoru wg. Diraca.

Rozszczepienie poziome $n=2$ jest takie same jak w teorii Sommerfelda ale mamy 3 stany:

$s_{1/2}$, $p_{1/2}$ i $p_{3/2}$; dwa pierwsze w teorii Diraca mają taką samą energię. (gdyż zależy ona tylko od liczby kwantowej j)



II.5.5 Wynik Diraca nie opisuje w pełni atomu wodoru.

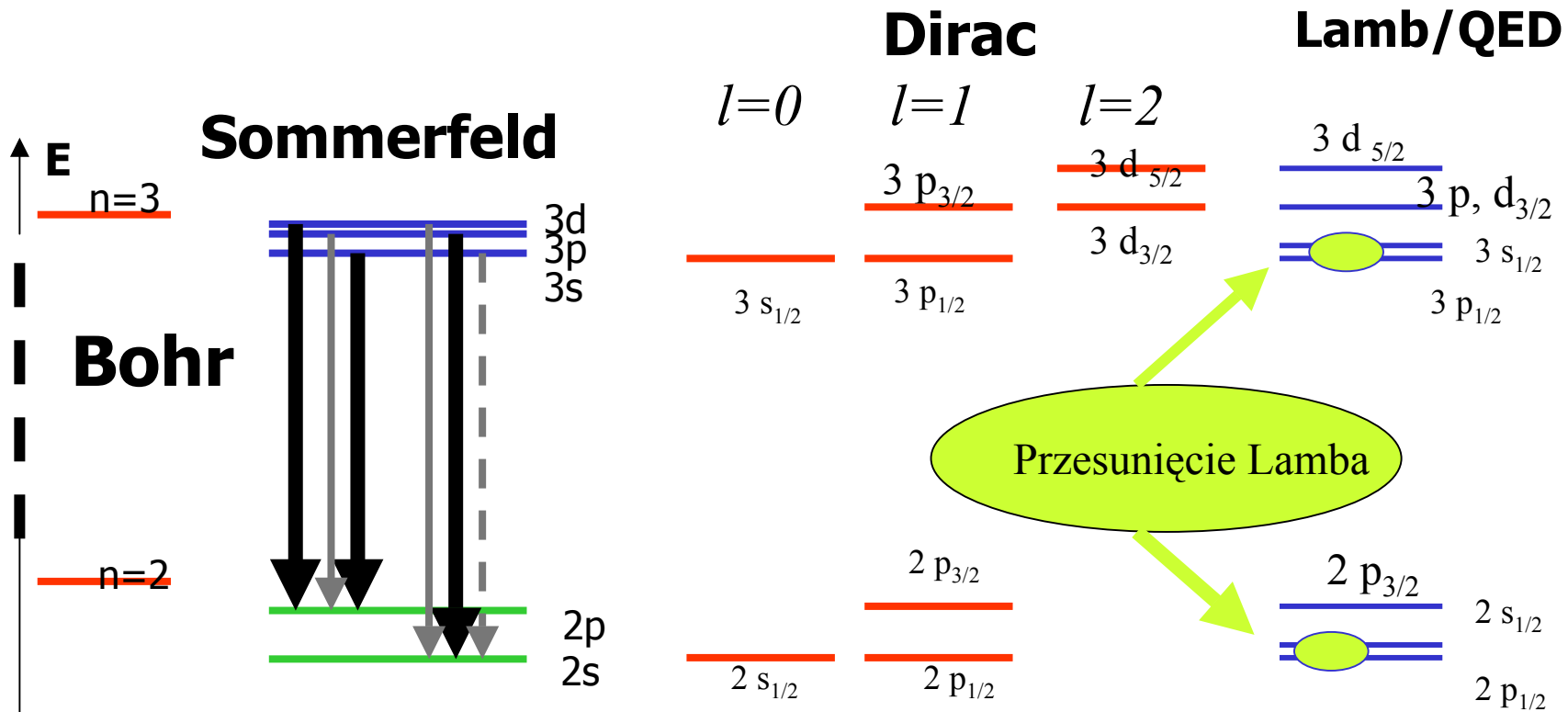
Przesunięcie Lamba. Elektrodynamika kwantowa (QED)

Po Drugiej Wojnie Światowej rozwinięte techniki mikrofalowe (radar) pozwoliły na mierzenie bardzo niewielkich różnic energii (częstości poniżej 1GHz, liczby falowe rzędu 0.03 cm^{-1}).

W latach 1947-1952 Lamb i Retherford zaobserwowali przejścia pomiędzy stanami atomu wodoru o tych samych wartościach j ale różnych l np. między stanami $2^2s_{1/2}$ i $2^2p_{1/2}$, które wg. Diraca powinny mieć takie same energie.

Struktura linii wodoru H_α uwzględniająca przesunięcie Lamba i QED

Dla większej przejrzystości rysunku rozszczepienia wg. Diraca i QED zostały sztucznie powiększone w stosunku do obliczeń Sommerfelda. Rachunki D. i S. dotyczące rozszczepienia np.. 2p i 2s zgadzają się doskonale.



Wyjaśnienie przesunięcia Lamba

Poprawnego wyjaśnienia przesunięcia Lamba dostarcza elektrodynamika kwantowa (QED)– kwantowa teoria pola oddziaływań elektromagnetycznych.

Wg. QED energia własna elektronu, a więc także jego masa spoczynkowa będąca parametrem teorii, zawiera składową związaną z samooddziaływaniem elektronu z wytworzonym przez niego polem e-m. Poprawne uwzględnienie tego samooddziaływania to tzw. renormalizacja masy, stanowiąca podstawę QED. Masa elektronu występująca w równaniu Schroedingera czy Diraca jest już masą fizyczną uwzględniającą to samooddziaływanie. Ponieważ w wyrażeniach opisujących oddziaływanie elektronu z polem e-m także występuje to samooddziaływanie musimy uważać, żeby nie uwzględnić go dwa razy. Należy więc odjąć człony powodujące przesunięcie masy elektronu od energii oddziaływania elektronu z polem. Okazuje się, że w atomie wodoru tylko stany s (o $l=0$) ulegają dodatkowemu przesunięciu (do góry) ze względu na renormalizację masy.

Podsumowanie badań nad rozszczepieniem subtelnym i wyrażeniami na energię poziomów atomu wodoru

Model Bohra: $E=E(n)$, degeneracja ze względu na l, j, s

Poprawki relatywistyczne Sommerfelda: $E=E(n,l)$, zniesienie degeneracji poziomów ze względu na l .

Równanie Schroedingera: odtwarza wyniki Bohra dla potencjału kulombowskiego. Oddziaływanie spin-orbita może być dodane jako poprawka do potencjału kulombowskiego.

Relatywistyczne równanie Diraca: $E=E(n, j)$, poziomy o tym samym j , a różnych l są zdegenerowane; poprawne uwzględnienie sprzężenia spin- orbita, poprawek relatywistycznych i spinu elektronu.

QED: samoodziaływanie elektronu z własnym polem e-m powoduje przesunięcie poziomów o $l=0$ (przesunięcie Lamba) i zniesienie degeneracji dla $j=1/2$.

Rozszczepienie nadsubtelne (hyperfine)

Jądro atomowe (np. proton) może posiadać nie znikający moment magnetyczny (dużo mniejszy od spinowego czy orbitalnego m.m). Sprzężenia jądrowego m.m z momentami elektronów powoduje bardzo słabe ($\sim 10^{-5} E_n$) rozszczepienie linii zwane nadsubtelnym.

Nie będziemy przedstawiali tu teorii rozszczepienia nadsubtelnego. Warto może wspomnieć, że w atomie wodoru poziom $1s_{1/2}$ (ten, który jest przesunięty do góry przez QED) rozszczepia się na dwa poziomy odległe o

$$\Delta\tilde{\nu} = 0.0474 \text{ cm}^{-1} \text{ co odpowiada długości fali } \lambda=21 \text{ cm}$$

Jest to słynna linia wodoru 21 cm, podstawa radioastronomii.