Atomová výstavba rozlehlých systémů, j. s. r. 2020/2021
I.1.2: Atom H - relativistické korekce a jiné opravy (pracovní verze)

Zatím jsme
• nevzali v úvahu relativistické efekty, mimo jiné spin;
• zanedbali tzv. radiační korekce;
• předpokládali, že jádro je statické;
• zanedbali jevy spojené s jaderným spinem. V této přednášce příslušné opravy probereme. Soustředíme se zejména na 1. bod.

I.1.2. (a) Relativistické opravy a spin

(a) (α) Odhad charakteristické rychlosti elektronu a konstanta jemné struktury

Uvažujme o atomu s protonovým číslem Z a jediným elektronem (nebo můžeme prostě ignorovat interakce mezi elektrony). Vlnová funkce stavu $1s$ je

$$\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} 2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{-Zr/a_0}$$

a příslušná energie je

$$E_{1s} = -Z^2 \mathrm{Ry}\,.$$

$$v_{1s} = \sqrt{\langle\psi_{1s}|\mathbf{v}^2|\psi_{1s}\rangle} = \sqrt{\langle\psi_{1s}|\left(\frac{\mathbf{p}}{m}\right)^2|\psi_{1s}\rangle} = \sqrt{\frac{2}{m}\langle\frac{\mathbf{p}^2}{2m}\rangle} = \sqrt{\frac{2}{m}\langle T\rangle} =$$
$$\sqrt{\frac{2}{m}(-E_{1s})} = Z\alpha c\,, \tag{1}$$

kde α je konstanta jemné struktury

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

Při úpravách vedoucích k rovnici 1 jsme použili vztah $\langle T\rangle = -E_{1s}$, který vyplývá z rovnice

$$\langle T\rangle_{1s} + \langle U\rangle_{1s} = E_{1s}$$

a z viriálové věty

$$2\langle T\rangle + \langle U\rangle = 0\,. \tag{3}$$

(a) (β) Diracova rovnice a definice spinu - pro základní představu

Vlnová funkce v Diracově teorii:

$$\vec{\psi}(\mathbf{r},t) = \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{r},t) \\ \psi_2(\mathbf{r},t) \\ \psi_3(\mathbf{r},t) \\ \psi_4(\mathbf{r},t) \end{pmatrix}\,. \tag{4}$$

Časová Diracova rovnice:

$$\hat{H}_D\vec{\psi} = i\hbar\frac{\partial\vec{\psi}}{\partial t}\,. \tag{5}$$

Pro stacionární stavy:

$$\hat{H}_D \vec{\psi} = E\vec{\psi}\,. \tag{6}$$

V předchozích rovnicích $\hat{H}_D$ značí Diracův hamiltonián. Pro volnou částici máme

$$\hat{H}_D = c\vec{\hat{\alpha}} \cdot \mathbf{p} + \hat{\beta} mc^2\,. \tag{7}$$

Šipka nad ψ znamená, že jde o čtyřkomponentní objekt (bispinor), stříšky označují matice řádu 4. Symbol $\vec{\hat{\alpha}}$ v rovnici 7 značí vektor z matic řádu 4. Tam, kde nemůže dojít k nedorozumění, jsou značky někdy vynechány.

$$\vec{\hat{\alpha}} = (\hat{\alpha}_x, \hat{\alpha}_y, \hat{\alpha}_z)\,,\ \hat{\alpha}_k = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_k \\ \sigma_k & 0 \end{pmatrix}\,,\ k = x, y, z\,, \tag{8}$$

kde

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\,,\ \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}\,,\ \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{9}$$

jsou tzv. Pauliho matice. V r. 8 0 značí nulovou matici řádu 2, tedy např.

$$\hat{\alpha}_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\,. \tag{10}$$

$$\mathbf{p} = -i\hbar\nabla \tag{11}$$

$$\hat{\beta} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{12}$$

Diracův hamiltonián pro částici ve statickém elektromagnetickém poli popsaném skalárním potenciálem $\phi(\mathbf{r})$ a vektorovým potenciálem $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ [$\mathbf{E} = -\nabla\phi$, $\mathbf{B} = \mathrm{rot}\mathbf{A}$]:

$$\hat{H}_D = c\vec{\hat{\alpha}} \cdot [\mathbf{p} - e\mathbf{A}(\mathbf{r})] + e\varphi(\mathbf{r})\hat{I} + \hat{\beta} mc^2\,, \tag{13}$$

kde $\hat{I}$ je jednotková matice řádu 4/4.

Operátor spinu:

$$\hat{\mathbf{s}} = \frac{\hbar}{2}\hat{\mathbf{\Sigma}}\,,\ \hat{\mathbf{\Sigma}} = (\hat{\Sigma}_x, \hat{\Sigma}_y, \hat{\Sigma}_z)\,,\ \hat{\Sigma}_k = \begin{pmatrix} \sigma_k & 0 \\ 0 & \sigma_k \end{pmatrix}\,,\ k = x, y, z\,. \tag{14}$$

Proč patří k momentu hybnosti?
Uvažujme o časovém vývoji momentu hybnosti ve vnějším elektrostatickém poli $\varphi(\mathbf{r})$.

• Klasická mechanika

$$\frac{d\mathbf{l}}{dt} = \mathbf{r} \times \mathbf{F} = -e(\mathbf{r} \times \nabla_{\mathbf{r}}\varphi) \tag{15}$$

Pro $\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(r)$, $r = |\mathbf{r}|$ máme

$$\frac{d\mathbf{l}}{dt} = -e(\mathbf{r} \times \nabla_{\mathbf{r}}\varphi) = -e\left(\mathbf{r} \times \frac{d\varphi}{dr}\frac{\mathbf{r}}{r}\right) = 0\,. \tag{16}$$

• Nerelativistická kvantová teorie

$$\frac{d\langle \mathbf{l} \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\langle [\mathbf{l}, H] \rangle = -e\langle \mathbf{r} \times \nabla_{\mathbf{r}}\varphi \rangle \,, \tag{17}$$

kde H je jednočásticový hamiltonián a $\langle \hat{A} \rangle$ značí střední hodnotu operátoru $\hat{A}$, tj.

$$\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \int d\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r}) \hat{A} \psi(\mathbf{r}) \,.$$

Pro $\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(r)$, $r = |\mathbf{r}|$ máme

$$[\mathbf{l}, H] = 0 \,\mathrm{a}\, \frac{d\langle \mathbf{l} \rangle}{dt} = 0 \,. \tag{18}$$

Doporučuji prověřit platnost uvedených rovnic.

• Relativistická kvantová teorie

$$\frac{d\langle \mathbf{l} \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\langle [\mathbf{l}, H_D] \rangle \tag{19}$$

a pro komutátor dostaneme

$$[\mathbf{l}, H_D] = -i\hbar e(\mathbf{r} \times \nabla_{\mathbf{r}}\varphi) + i\hbar c(\vec{\hat{\alpha}} \times \mathbf{p}) \,. \tag{20}$$

První člen vede k výrazu, který vystupuje v nerelativistické teorii (na pravé straně rovnice 17), druhý je zde navíc. Časová derivace střední hodnoty orbitálního momentu hybnosti tedy není rovna střední hodnotě momentu síly. Platí však

$$\frac{d\langle \mathbf{l} + \mathbf{s} \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\langle [\mathbf{l} + \mathbf{s}, H_D] \rangle = -e\langle \mathbf{r} \times \nabla_{\mathbf{r}}\varphi \rangle \,. \tag{21}$$

Pro $\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(r)$, $r = |\mathbf{r}|$ máme

$$[\mathbf{l}, H_D] \neq 0 \,\mathrm{a}\, \frac{d\langle \mathbf{l} \rangle}{dt} \neq 0 \,, \tag{22}$$

ale

$$[\mathbf{l} + \mathbf{s}, H_D] = 0 \,\mathrm{a}\, \frac{d\langle \mathbf{l} + \mathbf{s} \rangle}{dt} = 0 \,. \tag{23}$$

(a) (γ) Pauliho limita, spin v nerelativitistickém případě

Definice velké (χ_1) a malé (χ_2) složky $\vec{\psi}$:

$$\chi_1 = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \,,\, \chi_2 = \begin{pmatrix} \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} \,. \tag{24}$$

V limitě $c \to \infty$ [přesněji $(E - mc^2 - e\varphi)/mc^2 \to 0$] dostaneme z rovnice 6 s hamiltoniánem 13 $\chi_2 = 0$ a tzv. Pauliho rovnici pro funkci χ_1:

$$\left\{ \frac{1}{2m}(\mathbf{p} - e\mathbf{A})^2 + e\varphi - \frac{e}{m}\frac{\hbar}{2}\vec{\sigma} \cdot \mathbf{B} \right\} \chi_1 = \epsilon \chi_1 \,, \tag{25}$$

kde $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ a $\epsilon = E - mc^2$.

Poznámky:

• Odvození lze najít v učebnicích kvantové mechaniky, viz např. Davidov.
• Týká se jen*elektronových stavů*, tj. stavů s kladnou hodnotou energie (řešení se zápornou hodnotou energie odpovídají pozitronovým stavům). Předpokládá se, že $|\epsilon| = |E - mc^2| << mc^2$. Lze ukázat, že malá složka je v tomto případě skutečně malá, $\chi_2 \sim (v/c)\chi_1$.
• *Stav částice* je reprezentován spinorem χ_1, vlnová funkce je dvousložková.
• *Schrödingerova rovnice.* V případě $\mathbf{A} = 0$ dostaneme pro ψ_1 (1. ř. χ_1) a pro ψ_2 (2. ř. χ_1) stejnou rovnici - Schrödingerovu rovnici. Řešení úlohy pak mají obecně tvar

$$\begin{pmatrix} \psi_a \\ \psi_b \end{pmatrix} ,$$

kde ψ_a a ψ_b jsou řešení S. r. odpovídající téže vlastní hodnotě energie.
• *Operátor spinu a magnetického spinového momentu.* Z operátoru spinu 14 zůstal v posledním výrazu ve složené závorce v r. 25 operátor $\mathbf{s} = (\hbar/2)\vec{\sigma}$, tj. operátor spinu v nerelativistickém přiblížení. Zmíněný výraz můžeme zapsat ve tvaru $-\vec{\mu} \cdot \mathbf{B}$, kde $\vec{\mu} = (e/m)\mathbf{s} = 2\mu_B\mathbf{s}$. Vyjadřuje interakci spinového mg. momentu s mg. polem. Z jednoduchých úvah vychází konstanta úměrnosti mezi $\vec{\mu}$ a $\mathbf{s}$ rovná μ_B (bez faktoru 2), Diracova rovnice vede k faktoru $2\mu_B$, který je zhruba v souladu s experimentální hodnotou (zhruba 2.003). Odchylku od hodnoty 2 vysvětluje kvantová elektrodynamika.
• *Zápis spinorů.* Spinory tvaru

$$\begin{pmatrix} \psi \\ 0 \end{pmatrix}$$

jsou vlastními funkcemi operátoru $s_z = (\hbar/2)\sigma_z$ s vlastní hodnotou $+\hbar/2$, mluvíme o stavech „se spinem nahoru ". Spinory tvaru

$$\begin{pmatrix} 0 \\ \psi \end{pmatrix}$$

jsou vlastními funkcemi téhož operátoru s vlastní hodnotou $-\hbar/2$, mluvíme o stavech „se spinem dolu". Nechť χ je libovolný spinor. Můžeme psát

$$\chi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ \psi_2 \end{pmatrix} . \tag{26}$$

První sloupcový vektor odpovídá „spinu nahoru", druhý sloupcový vektor „spinu dolů". Často proto spinory zapisujeme s pomocí jediné funkce $\psi(\mathbf{r}, \sigma_z)$ se spinovým argumentem σ_z ($\sigma_z = \pm 1$) navíc (spinorbitalu) definované takto: $\psi(\mathbf{r}, 1) = \psi_1(\mathbf{r})$, $\psi(\mathbf{r}, -1) = \psi_2(\mathbf{r})$.

• Homogenní statické magnetické pole. V tomto případě vystupují v Pauliho hamiltoniánu orbitální a spinové stupně volnosti nezávisle (poslední člen Pauliho hamiltoniánu pak nezávisí na $\mathbf{r}$). Je možné hledat vlastní funkce v separovaném tvaru:

$$\psi(\mathbf{r}, \sigma_z) = \phi(\mathbf{r})\chi(\sigma_z)\,, \tag{27}$$

přičemž obě funkce na pravé straně jsou normované. Pro $\mathbf{B} = 0$ nebo $\mathbf{B} \parallel z$ dostaneme tuto strukturu řešení Pauliho rovnice:

$$\psi_{is}(\mathbf{r}, \sigma_z) = \phi_i(\mathbf{r})\chi_s(\sigma_z)\,,\ i \in \{1, 2, 3\,, ...\}\,,\ s \in \{\uparrow, \downarrow\}\,, \epsilon_{i,\uparrow/\downarrow} = \epsilon_{oi} \pm \frac{|e|\hbar}{2m} B_z\,, \tag{28}$$

kde ϕ_i a ϵ_{oi} jsou řešení Schrödingerovy rovnice

$$\left\{\frac{1}{2m}(\mathbf{p} - e\mathbf{A})^2 + e\varphi\right\} \phi = \epsilon_o \phi \tag{29}$$

a

$$\chi_\uparrow(1) = 1\,,\ \chi_\uparrow(-1) = 0\,,\ \chi_\downarrow(1) = 0\,,\ \chi_\downarrow(-1) = 1\,. \tag{30}$$

(a) (δ) Opravné členy řádu v^2/c^2

- $\mathbf{A} = 0$, φ konstantní

Úpravou D. r. dostaneme r. stejného typu jako Pauliho r. s hamiltoniánem

$$H = H_0 + V^{(2)}\,, \tag{31}$$

kde H_0 je nerelativistický hamiltonián a $V^{(2)}$ obsahuje opravné členy řádu v^2/c^2.

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r})\,,\ V(\mathbf{r}) = e\varphi(\mathbf{r})\,, \tag{32}$$

$$V^{(2)} = V_{\mathrm{rel}} + V_{\mathrm{s-o}} + V_{\mathrm{Darwin}}\,, \tag{33}$$

kde V_{rel} představuje relativistickou opravu kinetické energie, $V_{\mathrm{s-o}}$ je tzv. operátor spin-orbitalní interakce a V_{Darwin} je tzv. Darwinův opravný člen.

$$V_{\mathrm{rel}} = -\frac{\mathbf{p}^4}{8m^3c^2} \tag{34}$$

$$V_{\mathrm{s-o}} = -\frac{e\hbar}{4m^2c^2}\,\vec{\sigma}\cdot(\mathbf{E}\times\mathbf{p}) \tag{35}$$

$$V_{\mathrm{Darwin}} = -\frac{e\hbar^2}{8m^2c^2}\,\mathrm{div}\mathbf{E} \tag{36}$$

Zde $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$. Pro Coulombův potenciál jest

$$V(r) = e\varphi(r) = -\frac{Ze'^2}{r}\ ;\ e\mathbf{E} = -\frac{Ze'^2\mathbf{r}}{r^3}\ ;\ -e\,\mathrm{div}\mathbf{E} = 4\pi Ze'^2\delta(\mathbf{r}\,)\,. \tag{37}$$

Poslední rovnice vyplývá z MR div$\mathbf{E} = \rho/\varepsilon_0$. S využitím vzorců 37 snadno upravíme pro případ C. potenciálu vzorce 35 a 36.

$$V_{\mathrm{s-o}} = \frac{Ze'^2}{2m^2c^2r^3}\,\mathbf{s}\cdot\mathbf{l} \tag{38}$$

$$V_{\mathrm{Darwin}} = \frac{\pi Ze'^2\hbar^2}{2m^2c^2}\delta(\mathbf{r}) \tag{39}$$

Na pravé straně rovnice 38 vystupuje součin operátoru **l** a operátoru **s** - to vysvětluje název opravného členu.

Poznámky k interpretaci opravných členů
• Člen V_{rel} vystupuje již v klasickém výrazu pro opravu kinetické energie. Ve speciální teorii relativity máme

$$E = \sqrt{m_0^2c^4 + \mathbf{p}^2c^2}\,, T = E - m_0c^2\,. \tag{40}$$

$$\sqrt{m_0^2c^4 + \mathbf{p}^2c^2} = m_0c^2\sqrt{1 + \frac{\mathbf{p}^2}{m_0^2c^2}} = m_0c^2\left[1 + \frac{1}{2}\frac{\mathbf{p}^2}{m_0^2c^2} - \frac{1}{8}\left(\frac{\mathbf{p}^2}{m_0^2c^2}\right)^2 + \ldots\right]$$
$$= m_0c^2 + \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3c^2} + \ldots \tag{41}$$

• Výraz na pravé straně rovnice 38 lze rovněž odvodit prostředky speciální teorie relativity. Naivní postup: používáme vztažnou soustavu spojenou s elektronem, pohybující se jádro vytváří magnetické pole $\mathbf{B}_J$, to interaguje s magnetickým momentem elektronu $\vec{\mu}$, příspěvek do výrazu pro energii systému je $-\vec{\mu}\cdot\mathbf{B}_J$. Tato úvaha vede k výrazu, který se od výrazu na pravé straně rovnice 38 liší pouze o faktor 2. Úvaha je detailně popsána v Pilarově učebnici Elementary Quantum Chemistry.
• Darwinův člen nemá klasickou analogii.

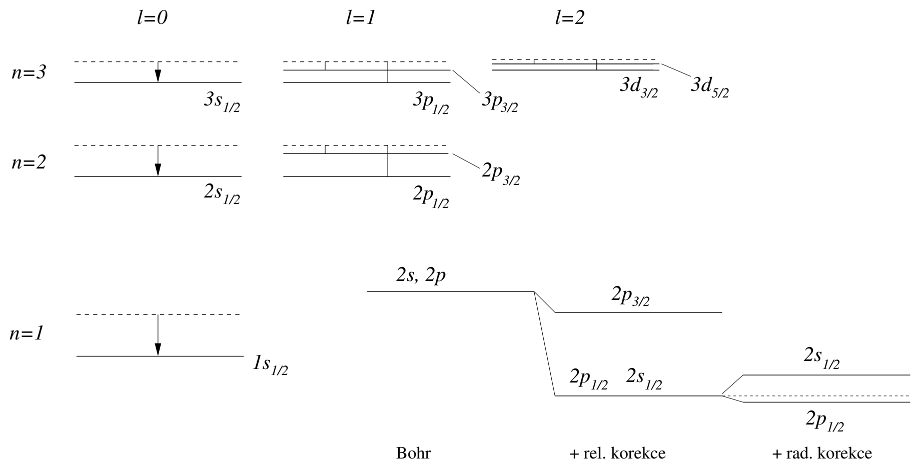
I.1.2. (b) Radiační korekce

Elektrony „nevnímají” pouze Coulombovské pole od jádra, ale též fluktuace elektromagnetického pole; kromě toho mohou vznikat virtuální elektron-děrové páry. Z kvantové elektrodynamiky vyplývá nasledující vzorec pro posuv energiových hladin s-stavů, tzv. Lambův posuv.

$$\Delta E_{ns} = \frac{8}{3\pi}\frac{\alpha^3}{n^3}\left[\ln\left(\frac{mc^2}{W_n}\right) + \frac{19}{30}\right]\mathrm{Ry}\,, \tag{42}$$

kde W_n je charakteristická excitační energie. Dobrý odhad dostaneme, dosadíme-li za W_n E_n. Pro p, d ... stavy jsou posuvy řádově menší. Následující obrázek ukazuje schematicky štěpení hladin ve vodíkovém atomu.

Velikosti několika posuvů
- Rel. posuv hladiny $1s$ ... 0.18 meV
- Rozdíl mezi energií hladiny $2p_{3/2}$ a hladiny $2p_{1/2}$ ... 4.5×10^{-5} eV
- Lambův posuv hladiny $2s_{1/2}$ ... 4.3×10^{-6} meV



Obrázek 1: Schematické znázornění štěpení energiových hladin atomu vodíku. Levá horní část: přerušované čáry - nerelativistická teorie, plné čáry - Diracova teorie. Napravo dole je ukázáno štěpení hladiny $2s_{1/2}$-$2p_{1/2}$ způsobené radiačními opravami.

- Posuv hladiny $2p_{1/2}$ související s rad. korekcemi ... 7.0×10^{-8} eV

Závěrem k relativistickým korekcím
• Pro vodík jsou opravy malé a mají zanedbatelný vliv na chemické vlastnosti. Jsou ovšem dobře měřitelné a krásně lze porovnávat s experimentem různé stupně teorie.
• Opravy jsou ale úměrné 4. mocnině Z (viz cvičení)- s rostoucím protonovým číslem proto rychle nabývají na významu a pro prvky ve „spodní polovině periodické tabulky" často rozhodujícím způsobem ovlivňují chemické vlastnosti.

I.1.2. (c) Vliv konečné hmotnosti jádra, redukovaná hmotnost

Od polohových vektorů $\mathbf{r}$ a $\mathbf{R}$ elektronu a jádra můžeme přejít obvyklým způsobem k relativnímu polohovému vektoru $\vec{\rho}$ a k polohovému vektoru těžiště $\mathbf{R}_T$:

$$\vec{\rho} = \mathbf{r} - \mathbf{R}\,,\ \mathbf{R}_T = \frac{m\mathbf{r} + M\mathbf{R}}{m + M}\,. \tag{43}$$

V proměnných $\vec{\rho}$ a $\mathbf{R}_T$ má hamiltonián tvar

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M_T}\nabla^2_{R_T} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2_{\rho} - e'^{\,2}/\rho\,, \tag{44}$$

kde M_T resp. μ je hmotnost těžiště resp. redukovaná hmotnost soustavy. Řešení problému (úplný systém vlastních funkcí a odpovídající energie) má tvar

$$\psi(\rho, \mathbf{R}_T) = \psi_T(\mathbf{R}_T)\psi_{\mathrm{rel}}(\rho)\,,\ E = E_T + E_{\mathrm{rel.}}\,, \tag{45}$$

kde ψ_T resp. $\psi_{\mathrm{rel.}}$ jsou vlnové funkce těžiště resp. relativního pohybu, E_T a $E_{\mathrm{rel.}}$ jsou odpovídající energie.

$$\mathrm{Ry} \to \frac{\mu}{m}\mathrm{Ry} \tag{46}$$

I.1.2. (d) Vliv jaderného spinu

Poloklasický výklad. Magnetický moment jádra označme písmenem $\mathbf{M}$. Odpovídající potenciál vektorového pole je

$$\mathbf{A} = \frac{\mu_0}{4\pi}\frac{\mathbf{M}\times\mathbf{r}}{r^3}. \tag{47}$$

Zakomponujeme-li tento potenciál do Pauliho rovnice dostaneme (v nejnižším řádu v $\mathbf{M}$) tyto dodatečné členy v hamiltoniánu:

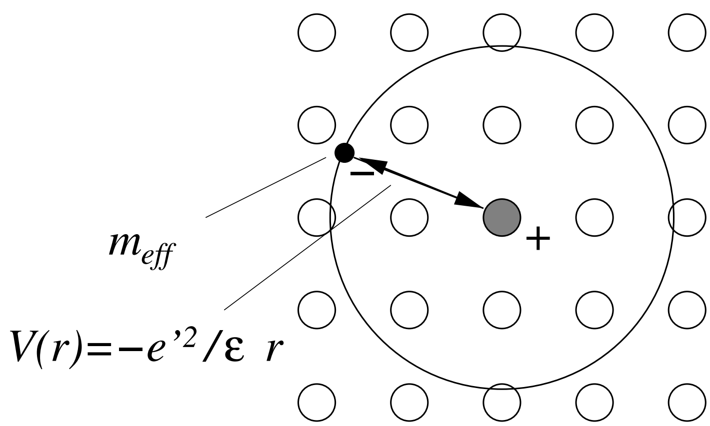
$$I_a = -\frac{e}{2m}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{A} + \mathbf{A}\cdot\mathbf{p})\,,\; I_b = -\vec{\mu}\cdot\mathbf{B}\,, \tag{48}$$

kde $\mathbf{B} = \mathrm{rot}\mathbf{A}$. Po úpravě dostaneme

$$I_a = -\frac{\mu_0 e}{4\pi m r^3}\mathbf{M}\cdot\mathbf{L}\,, I_b = -\frac{2\mu_0}{3}(\mathbf{M}\cdot\vec{\mu})\delta(\mathbf{r}) - \frac{\mu_0}{4\pi r^3}\left[3\left(\mathbf{M}\cdot\frac{\mathbf{r}}{r}\right)\left(\vec{\mu}\cdot\frac{\mathbf{r}}{r}\right) - (\mathbf{M}\cdot\vec{\mu})\right]. \tag{49}$$

I_a ... „interakce mezi jaderným spinem a orbitálním momentem elektronu".
1. člen v I_b ... „kontaktní interakce mezi jaderným a elektronovým spinem."

I.1.2. (e) Vodíkupodobné problémy



Obrázek 2: Schematické znázornění vázaného stavu donorového atomu.

Příklady

1. Ukažte, že platí rovnice 21.

V následujících úlohách odhadneme vliv opravných členů V_{rel}, $V_{\mathrm{s-o}}$ a V_{Darwin} na energiové spektrum atomu vodíku.

2. S pomocí poruchové teorie odhadněte, jak se energiové spektrum změní při započtení relativistické opravy kinetické energie.
Návod:

$$\Delta E_{nl} = \langle n\,l\,m|V_{\mathrm{rel\,m}}|n\,l\,m\rangle\,. \tag{50}$$

Po úpravě dostaneme

$$\Delta E_{nl} = -\alpha^2|E_n|\frac{1}{4n^2}\left[\frac{4n}{l+1/2} - 3\right], \tag{51}$$

kde α je konstanta jemné struktury, $\alpha = e'^2/(c\hbar)$. Vysvětlete, proč můžeme použít vzorec 50.

3. S pomocí degenerované poruchové teorie odhadněte, jak se energiové spektrum změní při započtení spin-orbitální interakce.
Návod. Potřebujeme zjistit, co se při zohlednění s-o interakce stane s n-tou energiovou hladinou. Ta je v nerelativistickém případě $2n^2$ degenerovaná. Matice poruchy v bázi $|n\,l\,m\,s\rangle$, $l = 0, 1, ..., n-1$, $m \in \{-l, -l+1, ..., l\}$, $s \in \{-1/2, 1/2\}$, tj. $\langle n\,l\,m\,s|V_{\mathrm{s-o}}|n\,l'\,m'\,s'\rangle$, není v tomto případě diagonální, a musíme proto použít degenerovanou poruchovou teorii: nalézt nejprve na prostoru $\{|n\,l\,m\,s\rangle\}$ bázi, ve které matice poruchy diagonální je, pro tu teprve použít vzorec $\Delta E = \langle \text{vektor}|\text{porucha}|\text{vektor}\rangle$. Snadno zjistíme, že hamiltonián $H_{\mathrm{s-o}} = H_0 + V_{\mathrm{s-o}}$ sice nekomutuje s operátory l_z a s_z, ale komutuje s operátory $\mathbf{l}^2$, $\mathbf{s}^2$, $\mathbf{j}^2$ a j_z, kde $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$. Odtud vyplývá, že matice poruchy $V_{\mathrm{s-o}}$ je diagonální v bázi $|n, l, j, j_z\rangle$.

$$\Delta E_{nlj} = \langle n\,l\,j\,j_z|V_{\mathrm{s-o}}|n\,l\,j\,j_z\rangle \tag{52}$$

Po úpravách dostaneme

$$\Delta E_{nlj} = \alpha^2 |E_n| \frac{1}{2n} \frac{1}{(l+1/2)(l+1)} \tag{53}$$

pro $j = l + 1/2$ a

$$\Delta E_{nlj} = -\alpha^2 |E_n| \frac{1}{2n} \frac{1}{l(l+1/2)} \tag{54}$$

pro $j = l - 1/2$. Při úpravách se využívá identita

$$\mathbf{l} \cdot \mathbf{s} = \frac{1}{2}\left(\mathbf{j}^2 - \mathbf{l}^2 - \mathbf{s}^2\right) . \tag{55}$$

Poznamenejme, že výsledek platí pouze pro $l \neq 0$, s stavy s-o interakce neovlivní. Celkem pro stavy s $l \neq 0$ dostaneme

$$\sum \Delta E_{nlj} = \Delta E_{nl}(\mathrm{rel\,m}) + \Delta E_{nlj}(\mathrm{s-o}) = -\alpha^2 |E_n| \frac{1}{4n^2}\left(\frac{4n}{j+1/2} - 3\right) . \tag{56}$$

4. Ukažte, že Darwinův člen v prvním řádu poruchové teorie ovlivní pouze energie s-stavů. Stanovte velikost opravy. Ukažte, že i pro s-stavy platí vzorec 56. Návod:

$$\Delta E_{nl} = \langle n\,l\,m|V_{\mathrm{Darwin}}|n\,l\,m\rangle . \tag{57}$$

Odůvodněte.

5.* Odhad Lambova posuvu pro s-stavy atomu vodíku. Návod: použijte postup popsaný v Gotfriedově učebnici.

6. Ukažte, že hamiltonián atomu vodíku lze převést do tvaru 44.

7.* Stanovte hyperjemné rozštěpení $1s$ stavu atomu vodíku. Návod: Nejprve ukažte, že se uplatní pouze „kontaktní interakce". Můžete použít postup popsaný v Gotfriedově učebnici.