Estructura fina de hidrógeno

$$
\begin{aligned}
H = {} & m_e c^2 && \longleftarrow \text{energía en reposo} \\
& + \frac{p^2}{2m_e} + V(r) && \longleftarrow \text{no relativista} \\
& - \frac{p^4}{8m_e^3c^2} && \longleftarrow \text{cambio de masa con la velocidad} \\
& + \frac{1}{2m_e^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}\mathbf{L}\cdot\mathbf{S} && \longleftarrow \text{espín-órbita} \\
& + \frac{\hbar^2}{8m_e^2c^2}\nabla^2 V(r) && \longleftarrow \text{Darwin} \\
& + \dots
\end{aligned}
$$

Un poco sobre el término de Darwin

$\lambda\!\!\!^{-} = \dfrac{\hbar}{mc}$ Compton

en vez de ser puntual lo tomamos como una plasta de radio $\lambda\!\!\!^{-}$

+ protón

$$H_{rel} = -\frac{p^4}{8m^3c^2} \longrightarrow \Delta E_{rel} = -E_n\frac{(Z\alpha)^2}{n^2}\left(\frac{3}{4} - \frac{n}{l+\frac{1}{2}}\right)$$

$$H_D = \frac{\pi\hbar^2}{2m^2c^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\delta(r) \rightarrow \Delta E_D = -E_n\frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \qquad l=0$$

$$H_{so} = \frac{1}{2m^2c^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\frac{1}{r^3}\vec{L}\cdot\vec{S} = \xi(r)\,\vec{L}\cdot\vec{S}$$

$$\Delta E_{so} = \frac{1}{2m^2c^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \frac{1}{n^3 \ell(\ell+\frac{1}{2})(\ell+1)} \frac{\hbar^2}{2}\left[j(j+1)-\ell(\ell+1)-s(s+1)\right]$$

$$\ell > 0$$

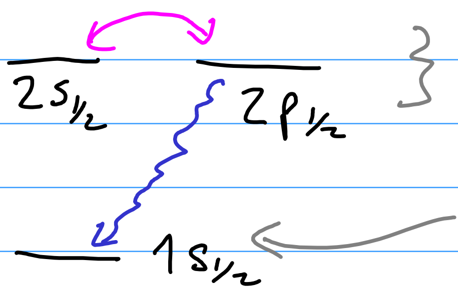
$$E_{nj} = E_n + \Delta E_{rel} + \Delta E_D + \Delta E_{so} = E_n\left[1 + \frac{(Z\alpha)^2}{n^2}\left(\frac{n}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4}\right)\right]$$

La estructura fina es α^2 veces más chica que la principal.

$$\alpha^2 \sim 10^{-5}$$

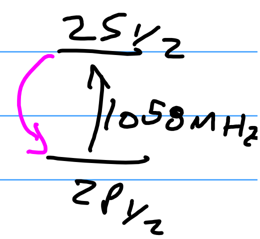
$$E_{nj} = \underbrace{-\frac{1}{2}\frac{mc^2\alpha^2}{n^2}}_{E_n}\left[1 + \left(\frac{Z\alpha}{n}\right)^2\left(\frac{n}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4}\right)\right]$$

Corrimiento Lamb

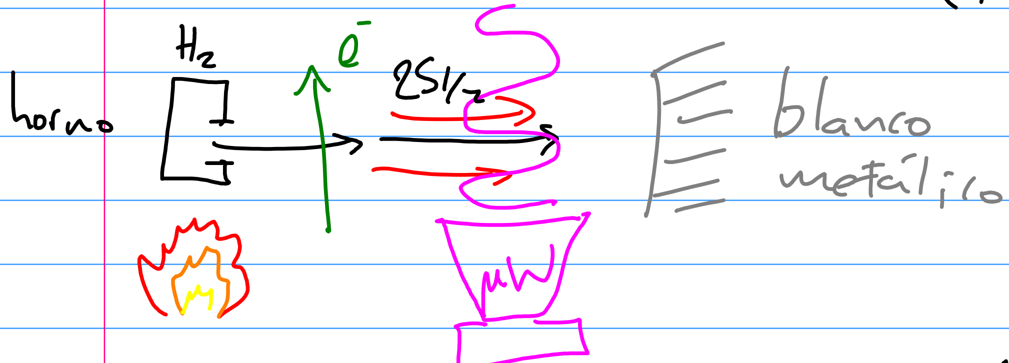


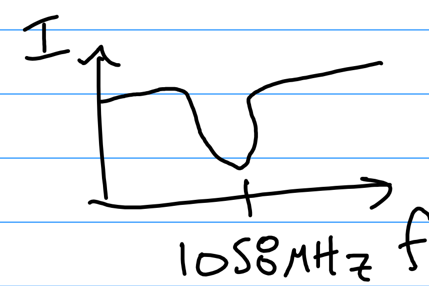
} Degenerados según Dirac

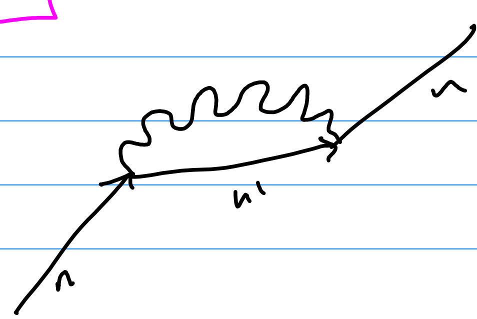
pero en realidad



(1947)







Ahora ponemos especial atención a H_{so} pues para átomos más complicados no podemos hacer cálculos cuantitativamente precisos pero la estructura $\vec{L}\cdot\vec{S}$ también aparece

$$H_{so} = \xi(r)\,\vec{L}\cdot\vec{S} \qquad \langle H_{so}\rangle = \langle \xi(r)\rangle_{rad} \langle \vec{L}\cdot\vec{S}\rangle_{ang}$$

$$\xi(r) \sim \frac{1}{r^3} \qquad \langle \xi(r)\rangle_r = \frac{1}{2m^2c^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\underbrace{\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \frac{1}{n^3 l(l+\frac{1}{2})(l+1)}}_{\langle \frac{1}{r^3}\rangle}$$

Para $l \neq 0$

Veamos cómo es $\langle \vec{L}\cdot\vec{S}\rangle$

$\vec{L}\cdot\vec{S}$ no acopla estados de distinta l

$$\vec{L}\cdot\vec{S} = L_xS_x + L_yS_y + L_zS_z = \frac{1}{2}(L_+S_- + L_-S_+) + L_zS_z$$

Para calcular ΔE debido a $\vec{L}\cdot\vec{S}$ podemos usar la base que se nos dé la gana.

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \qquad [J_i, J_j] = \epsilon_{ijk}\, i\hbar J_k$$

l, s

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

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

$|l-s| \leq j \leq l+s$

$$J_\pm|j\, m_j\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1) - m_j(m_j\pm1)}\,|j\, m_j\pm1\rangle$$

$$|n\,l\,m_l\,s\,m_s\rangle \xleftrightarrow{\text{Clebsch-Gordan}} |n\,l\,s\,j\,m_j\rangle$$

(1) Usando $|n\,l\,s\,j\,m_j\rangle$ (A lo loco:)

$$J^2 = (L+S)^2 = L^2 + S^2 + 2\vec{L}\cdot\vec{S}$$

$$L\otimes\mathbb{I} + \mathbb{I}\otimes S$$

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

$$\langle n\,l\,s\,j\,m_j|\vec{L}\cdot\vec{S}|n\,l\,s\,j\,m_j\rangle =$$

$$\frac{\hbar^2}{2}\left[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\right]$$

(2) Usando $|n\,l\,m_l\,S\,m_s\rangle$

A lo loco:

$$\vec{L}\cdot\vec{S} = L_xS_x + L_yS_y + L_zS_z = \frac{1}{2}(L_+S_- + L_-S_+) + L_zS_z$$

$$\langle n\,l\,m_l\,s\,m_s|\vec{L}\cdot\vec{S}|n\,l\,m_l\,s\,m_s\rangle =$$

$$\hbar^2 m_l m_s$$

$$m_l m_s \overset{?}{=} \frac{1}{2}\left[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\right]$$

Veamos si está bien

Para $l=0 \Rightarrow m_l = 0$, $j = s$, $0 = 0$

Para $l=1$, $s=\frac{1}{2} \Rightarrow j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$

$m_l m_s \to \{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\} \neq \frac{1}{2}[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \to \{-1, \frac{1}{2}\}$

Hay que usar teoría de perturbaciones para estados degenerados

1) $|n l s j m_j\rangle$ $\quad \vec{L}\cdot\vec{S} = \frac{1}{2}[J^2 - S^2 - L^2]$

$$\langle n l s j m_j | \vec{L}\cdot\vec{S} | n l s j' m_j' \rangle = \frac{\hbar^2}{2}[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \times \delta_{jj'} \delta_{m_j m_j'}$$

Ya es diagonal

2) $|n l m_l s m_s\rangle$ $\quad \vec{L}\cdot\vec{S} = \frac{1}{2}(L_+ S_- + L_- S_+) + L_z S_z$

$$\langle n l m_l s m_s | \vec{L}\cdot\vec{S} | n l m_l' s m_s' \rangle =$$

$$m_s m_l \hbar^2 \delta_{m_l m_l'} \delta_{m_s m_s'} + \frac{\hbar^2}{2}\left(\sqrt{L_+}\sqrt{S_-}\,\delta_{m_l m_l'+1}\delta_{m_s m_s'-1} + \sqrt{L_-}\sqrt{S_+}\,\delta_{m_l m_l'-1}\delta_{m_s m_s'+1}\right)$$

no diagonal