

## Capitolo 25 | Correzioni relativistiche all'hamiltoniano dell'atomo di idrogeno<sup>1</sup>

La trattazione fatta dell'atomo di idrogeno era basata sull'hamiltoniana

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} \quad (25.1)$$

( $Z = 1$  per l'atomo di idrogeno). In una trattazione più realistica è necessario prendere in considerazione diverse **correzioni**.

### 25.1 Termine cinetico

L'espressione dell'**energia cinetica** dell'elettrone si modifica quando si considerano **correzioni relativistiche**. Nella meccanica relativistica l'energia cinetica è data da:

$$\begin{aligned} E &= \sqrt{m^2c^4 + c^2\vec{p}^2} = mc^2\sqrt{1 + \frac{\vec{p}^2}{m^2c^2}} \simeq \\ &\simeq mc^2 \left( 1 + \frac{\vec{p}^2}{2m^2c^2} - \frac{(\vec{p}^2)^2}{8m^4c^4} + \dots \right) = \\ &= mc^2 + \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{(\vec{p}^2)^2}{8m^3c^2} + \dots \end{aligned} \quad (25.2)$$

Il termine della massa a riposo rappresenta una costante additiva irrilevante nella definizione dell'energia. La prima correzione relativistica è allora data dal termine

$$H_1 = -\frac{(\vec{p}^2)^2}{8m^3c^2}, \quad (25.3)$$

---

<sup>1</sup>G17, S5.3

che deve essere aggiunto all'hamiltoniana  $H_0$ .

Una stima dell'effetto di questa correzione sui livelli di energia dell'atomo può essere ottenuto utilizzando il principio di indeterminazione ed assumendo come valore approssimato del raggio dell'orbita **elettronica il valore  $a_0 Z$** . Si ottiene in tal modo

$$\frac{\langle H_1 \rangle}{\langle H_0 \rangle} \approx \frac{p^2}{m^2 c^2} \simeq \frac{\hbar^2 Z^2}{m^2 c^2 a_0^2} = \frac{Z^2 \hbar^2}{m^2 c^2} \left( \frac{m e^2}{\hbar^2} \right)^2 = \frac{Z^2 e^4}{\hbar^2 c^2}, \quad (25.4)$$

ossia

$$\frac{\langle H_1 \rangle}{\langle H_0 \rangle} \approx \left( \frac{v_e}{c} \right)^2 \approx (Z\alpha)^2, \quad (25.5)$$

dove

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \simeq \frac{1}{137} \quad (25.6)$$

è la cosiddetta costante di struttura fine.

Così, per l'atomo di idrogeno, questa correzione relativistica è dell'ordine di grandezza relativo di  $\sim 10^{-4}$ .

## 25.2 Accoppiamento spin-orbita

L'esistenza dello **spin** dell'elettrone implica un'altra **correzione dello stesso ordine di grandezza**. Questa può essere qualitativamente compresa col seguente ragionamento: se l'elettrone fosse in quiete rispetto al protone, risentirebbe solo di un campo elettrico generato dalla carica del protone. Questo è il **termine del potenziale di Coulomb che appare in  $H_0$** . Poiché l'elettrone è però in movimento vi sono effetti addizionali.

**Nel sistema di riferimento dell'elettrone, il protone è in moto così che è presente una corrente e l'elettrone risente di un campo magnetico. Questo campo magnetico interagisce con lo spin dell'elettrone, o, più precisamente, con il momento magnetico dell'elettrone.**

Se il moto relativo del protone rispetto all'elettrone fosse rettilineo, il campo magnetico visto dall'elettrone sarebbe dato da:

$$\vec{B}' = -\gamma \frac{\vec{v}}{c} \wedge \vec{E} \simeq -\frac{\vec{v}}{c} \wedge \vec{E}, \quad (25.7)$$

dove  $\vec{E}$  è il campo elettrico nel sistema di quiete del protone.

Poiché l'elettrone ha un momento magnetico intrinseco proporzionale al suo spin, dalla forma

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{mc} \vec{S} \quad (25.8)$$

ci aspettiamo che l'interazione con il campo magnetico effettivo risulti data da

$$\begin{aligned}
 H_2 &= -\vec{\mu} \cdot \vec{B}' = \frac{e}{mc} \vec{S} \cdot \vec{B}' = -\frac{e}{mc^2} \vec{S} \cdot (\vec{v} \wedge \vec{E}) = \\
 &= +\frac{e}{m^2 c^2} \vec{S} \cdot \vec{p} \wedge \vec{\nabla} \phi = \frac{e}{m^2 c^2} \vec{S} \cdot \vec{p} \wedge \frac{\vec{r}}{r} \frac{d\phi}{dr} = \\
 &= -\frac{e}{m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{d\phi}{dr} \vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{1}{m^2 c^2} \left( \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right) \vec{S} \cdot \vec{L}, \quad (25.9)
 \end{aligned}$$

dove  $V = -e\phi = -Ze^2/r$  è il potenziale cui è soggetto l'elettrone.

In realtà il moto dell'elettrone non è rettilineo uniforme, ed il risultato ottenuto risulta troppo grande di un fattore 2 (**questo effetto è noto come precessione di Thomas**). Il termine di interazione corretto ha dunque la forma

$$H_2 = \frac{1}{2m^2 c^2} \left( \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right) \vec{S} \cdot \vec{L}, \quad (25.10)$$

con

$$V = -\frac{Ze^2}{r}. \quad (25.11)$$

Anche in questo caso è semplice ottenere una **stima della correzione** indotta dal termine aggiuntivo nell'hamiltoniana:

$$\begin{aligned}
 \frac{\langle H_2 \rangle}{\langle H_0 \rangle} &\approx \frac{1}{m^2 c^2} \left( \frac{1}{r} \frac{Ze^2}{r^2} \right) \vec{S} \cdot \vec{L} \cdot \left( \frac{Ze^2}{r} \right)^{-1} \approx \\
 &\approx \frac{\vec{S} \cdot \vec{L}}{m^2 c^2 r^2} \approx \frac{\hbar^2 \mathcal{Z}^2}{m^2 c^2 a_0^2} = \frac{\mathcal{Z}^2 \hbar^2}{m^2 c^2} \left( \frac{me^2}{\hbar^2} \right)^2 = \frac{\mathcal{Z}^2 e^4}{\hbar^2 c^2}, \quad (25.12)
 \end{aligned}$$

ossia

$$\frac{\langle H_2 \rangle}{\langle H_0 \rangle} \approx (\mathcal{Z}\alpha)^2. \quad (25.13)$$

L'interazione spin-orbita induce pertanto una correzione relativa ai livelli energetici dell'atomo che è dello stesso ordine di grandezza della correzione relativistica dovuta al termine cinematico ( $\sim 10^{-4}$  per  $\mathcal{Z} = 1$ ).

### 25.3 Calcolo perturbativo delle correzioni

L'effetto stimato delle correzioni ai livelli energetici degli atomo idrogenoidi, indotto dalla correzione relativistica all'energia cinetica e dell'accoppiamento spin-orbita, è sufficientemente piccolo da poter essere trattato, con ottima approssimazione, nella **teoria delle perturbazioni**.

Consideriamo come hamiltoniana imperturbata l'hamiltoniana  $H_0$  dell'equazione (25.1) e come perturbazione  $V$  la somma delle hamiltoniane  $H_1$  e  $H_2$

definite in equazione (25.3) e (25.10):

$$V = H_1 + H_2 = -\frac{p^4}{8m^3c^2} + \frac{1}{2m^2c^2} \left( \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right) \vec{S} \cdot \vec{L}. \quad (25.14)$$

Proponiamoci qui di calcolare le **correzioni ai livelli energetici imperturbati, al primo ordine nella perturbazione  $V$** .

I livelli di energia dell'hamiltoniana imperturbata  $H_0$ , corrispondenti ad un determinato valore del numero quantico principale  $n$ , hanno un grado di degenerazione pari a  $2n^2$ . Gli stati degeneri differiscono per i diversi valori dei numeri quantici  $l, m_l$  ed  $m_s$  definiti dagli autovalori di  $L^2$ ,  $L_z$  ed  $S_z$ . Per tutti gli stati con  $n > 1$  risulta quindi necessario applicare la **teoria delle perturbazioni nel caso degenero**.

Il calcolo risulta estremamente semplificato se, per quanto concerne la dipendenza delle variabili angolari e di spin delle funzioni d'onda imperturbate, si considerano gli **autostati di**

$$J^2, J_x, L^2, S^2, \quad (25.15)$$

in luogo degli autostati di  $L^2, L_z, S^2, S_z$ .

Le perturbazioni  $H_1$  ed  $H_2$  possono infatti essere scritte convenientemente nella forma

$$H_1 = -\frac{1}{2mc^2} \left( \frac{\vec{p}^2}{2m} \right)^2 = -\frac{1}{2mc^2} \left( H_0 + \frac{Ze^2}{r} \right)^2, \quad (25.16)$$

e

$$H_2 = \frac{1}{4m^2c^2} \left( \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right) (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2). \quad (25.17)$$

Da queste espressioni risulta infatti evidente che **gli operatori  $H_1$  ed  $H_2$  commutano con gli operatori in equazione (25.15), cosicché, nella corrispondente base, la perturbazione risulta già diagonale**.

(È bene sottolineare, tuttavia, che le perturbazioni  $H_1$  ed  $H_2$  non commutano, ovviamente, con l'hamiltoniano imperturbato  $H_0$ . Pertanto  $H_1$  ed  $H_2$  risultano diagonali solo nel sottospazio degli autostati degeneri di  $H_0$  corrispondenti a diversi valori di  $J^2$ ,  $J_z$  ed  $L^2$ ).

**Le correzioni al primo ordine ai livelli energetici dell'atomo si ottengono allora direttamente calcolando i valori di aspettazione della perturbazione  $V$  sugli autostati di  $H_0$ ,  $J^2$ ,  $J_z$ ,  $L^2$ ,  $S^2$ . Indichiamo questi autostati con**

$$|n, l, j, m_j\rangle. \quad (25.18)$$

Per un determinato valore del numero quantico orbitale  $l$ , il numero quantico  $j$  può assumere i valori

$$j = l \pm 1/2. \quad (25.19)$$

Le corrispondenti autofunzioni sono della forma

$$\psi_{n,l,j,m_j} = R_{nl}(r)Y_{j=l\pm 1/2,m_j}. \quad (25.20)$$

Cominciamo con il calcolare, su questi stati, i **valori medi della perturbazione  $H_1$**  indotta dalle correzioni relativistiche all'energia cinetica. Utilizziamo l'equazione (25.16) troviamo:

$$\begin{aligned} \langle n, l, j, m_j | H_1 | n, l, j, m_j \rangle &= \\ &= -\frac{1}{2mc^2} \langle n, l, j, m_j | \left( H_0 + \frac{\mathcal{Z}e^2}{r} \right) \left( H_0 + \frac{\mathcal{Z}e^2}{r} \right) | n, l, j, m_j \rangle = \\ &= -\frac{1}{2mc^2} \langle n, l, j, m_j | \left( E_n + \frac{\mathcal{Z}e^2}{r} \right)^2 | n, l, j, m_j \rangle = \\ &= -\frac{1}{2mc^2} \left( E_n^2 + 2E_n \mathcal{Z}e^2 \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nl} + (\mathcal{Z}e^2)^2 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nl} \right), \end{aligned} \quad (25.21)$$

dove si sono definiti i valori medi

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{r^k} \right\rangle_{nl} &= \langle n, l, j, m_j | \frac{1}{r^k} | n, l, j, m_j \rangle = \\ &= \int_0^\infty dr \, r^2 \, \frac{1}{r^k} (R_{nl}(r))^2. \end{aligned} \quad (25.22)$$

Per questi valori medi sono note delle formule generali, che qui riportiamo:

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nl} &= \left( \frac{\mathcal{Z}}{a_0} \right) \frac{1}{n^2}, \\ \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nl} &= \left( \frac{\mathcal{Z}}{a_0} \right)^2 \frac{1}{n^3(l+1/2)}, \\ \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl} &= \left( \frac{\mathcal{Z}}{a_0} \right)^3 \frac{1}{n^3 l(l+1/2)(l+1)} \quad (l \neq 0). \end{aligned} \quad (25.23)$$

(Il valor medio  $\langle 1/r^3 \rangle_{nl}$  risulterà utile nel calcolo della correzione indotta dall'accoppiamento spin-orbita).

Sostituendo i valori medi (25.23) nell'equazione (25.21) ed utilizzando le espressioni

$$E_n = -\frac{mc^2 (\mathcal{Z}\alpha)^2}{2n^2} \quad (25.24)$$

per l'energia dei livelli imperturbati e

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = \frac{\hbar^2 c^2}{e^4} \frac{e^2}{mc^2} = \frac{e^2}{mc^2 \alpha^2} \quad (25.25)$$

per il raggio di Bohr, otteniamo:

$$\begin{aligned}
\langle H_1 \rangle_{nljm_j} &= -\frac{1}{2mc^2} \left[ \frac{m^2 c^4 (\mathcal{Z}\alpha)^4}{4n^4} - \frac{mc^2 (\mathcal{Z}\alpha)^2 \mathcal{Z}e^2}{n^4} \frac{mc^2 \alpha^2 \mathcal{Z}}{e^2} + \right. \\
&\quad \left. + (\mathcal{Z}e^2)^2 \frac{1}{n^3(l+1/2)} \left( \frac{mc^2 \alpha^2}{e^2} \right)^2 \mathcal{Z}^2 \right] = \\
&= -\frac{1}{2mc^2} (m^2 c^4) (\mathcal{Z}\alpha)^4 \left[ \frac{1}{4n^4} - \frac{1}{n^4} + \frac{1}{n^3(l+1/2)} \right], \quad (25.26)
\end{aligned}$$

ossia

$$\langle H_1 \rangle_{nljm_j} = -\frac{1}{2} mc^2 (\mathcal{Z}\alpha)^4 \left[ \frac{1}{n^3(l+1/2)} - \frac{3}{4n^4} \right]. \quad (25.27)$$

Questa correzione risulta dall'ordine di grandezza aspettato: più piccola di circa un fattore  $(\mathcal{Z}\alpha)^2$  rispetto ai livelli di energia imperturbati.

Calcoliamo ora la **correzione**, al primo ordine dello sviluppo perturbativo, **indotto** sui livelli di energia imperturbati **dall'interazione spin-orbita**.

Utilizzando l'equazione (25.17) otteniamo:

$$\begin{aligned}
\langle H_2 \rangle_{nljm_j} &= \langle n, l, j, m_j | H_2 | n, l, j, m_j \rangle = \\
&= \frac{1}{4m^2 c^2} \langle n, l, j, m_j | \left( \frac{\mathcal{Z}e^2}{r^3} \right) (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2) | n, l, j, m_j \rangle = \\
&= \frac{\hbar^2 \mathcal{Z}e^2}{4m^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl} \left[ j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right]. \quad (25.28)
\end{aligned}$$

Il fattore tra parentesi quadre che entra in questa espressione, nei due casi  $j = l \pm 1/2$ , vale

$$\begin{aligned}
\left[ j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \Big|_{j=l+1/2} &= \\
&= \left( l + \frac{1}{2} \right) \left( l + \frac{3}{2} \right) - l(l+1) - \frac{3}{4} = l \quad (25.29)
\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
\left[ j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \Big|_{j=l-1/2} &= \\
&= \left( l - \frac{1}{2} \right) \left( l + \frac{1}{2} \right) - l(l+1) - \frac{3}{4} = -l - 1. \quad (25.30)
\end{aligned}$$

Sostituendo questi risultati nell'equazione (25.28), insieme al valore medio  $\langle 1/r^3 \rangle_{nl}$  dato nell'equazione (25.23), si ottiene:

$$\langle H_2 \rangle_{nljm_j} = \frac{1}{4} mc^2 (\mathcal{Z}\alpha)^4 \frac{\begin{cases} l & \leftarrow j = l + 1/2 \\ -l - 1 & \leftarrow j = l - 1/2 \end{cases}}{n^3 l (l+1/2) (l+1)}, \quad (25.31)$$

valida per  $l \neq 0$ . La correzione è nulla per  $l = 0$ .

Le due correzioni, fornite dalle equazioni (25.27) e (25.31), possono essere infine combinate per ottenere la **correzione totale**, al primo ordine nella perturbazione, ai livelli di energia degli atomi idrogenoidi. Nei due casi, corrispondenti a  $j = l \pm 1/2$  si ottiene:

$$\begin{aligned}
 (\Delta E)_{j=l+1/2} &= (\langle H_1 \rangle + \langle H_2 \rangle)_{j=l+1/2} = \\
 &= -\frac{1}{2}mc^2 (\mathcal{Z}\alpha)^4 \frac{1}{n^3} \left[ \frac{1}{l+1/2} - \frac{3}{4n} - \frac{1}{2(l+1/2)(l+1)} \right] = \\
 &= -\frac{1}{2}mc^2 (\mathcal{Z}\alpha)^4 \frac{1}{n^3} \left[ \frac{l+1-1/2}{(l+1/2)(l+1)} - \frac{3}{4n} \right] = \\
 &= v - \frac{1}{2}mc^2 (\mathcal{Z}\alpha)^4 \frac{1}{n^3} \left[ \frac{1}{l+1} - \frac{3}{4n} \right] = \\
 &= -\frac{1}{2}mc^2 (\mathcal{Z}\alpha)^4 \frac{1}{n^3} \left[ \frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right] \quad (25.32)
 \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
 (\Delta E)_{j=l-1/2} &= (\langle H_1 \rangle + \langle H_2 \rangle)_{j=l-1/2} = \\
 &= -\frac{1}{2}mc^2 (\mathcal{Z}\alpha)^4 \frac{1}{n^3} \left[ \frac{1}{l+1/2} - \frac{3}{4n} - \frac{1}{2l(l+1/2)} \right] = \\
 &= -\frac{1}{2}mc^2 (\mathcal{Z}\alpha)^4 \frac{1}{n^3} \left[ \frac{l+1/2}{l(l+1/2)} - \frac{3}{4n} \right] = \\
 &= -\frac{1}{2}mc^2 (\mathcal{Z}\alpha)^4 \frac{1}{n^3} \left[ \frac{1}{l} - \frac{3}{4n} \right] = \\
 &= -\frac{1}{2}mc^2 (\mathcal{Z}\alpha)^4 \frac{1}{n^3} \left[ \frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right]. \quad (25.33)
 \end{aligned}$$

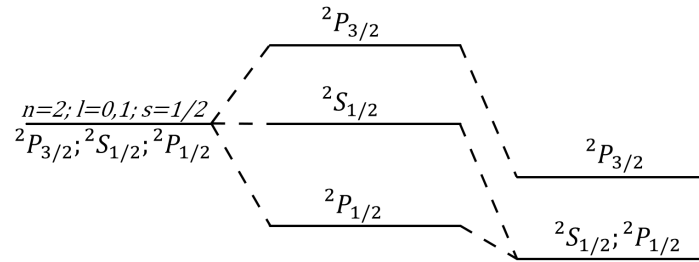
In conclusione, possiamo scrivere:

$$\begin{aligned}
 \Delta E &= \langle H_1 + H_2 \rangle_{nljm_j} = \\
 &= -\frac{1}{2}mc^2 (\mathcal{Z}\alpha)^4 \frac{1}{n^3} \left[ \frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right], \quad (25.34)
 \end{aligned}$$

valida per entrambi i valori  $j = l \pm 1/2$ .

Utilizzando l'equazione relativistica di Dirac è possibile mostrare che il risultato ottenuto è corretto anche nel caso  $l = 0$ .

Lo splitting dei livelli è rappresentato, per il caso  $n = 2$ , nello schema sottostante



Gli stati con  $l = 1$  (stati  $p$ ) possono avere  $j = 1/2$  e  $j = 3/2$  mentre gli stati con  $l = 0$  (stati  $s$ ) corrispondono necessariamente a  $j = 1/2$ . È interessante osservare le correzioni dovute allo spin-orbita e al termine cinetico si sommano in modo tale da rendere degeneri gli stati  $2S_{1/2}$  e  $2P_{1/2}$ . Una trattazione più accurata, basata sull'equazione relativistica di Dirac, non altera questo risultato. Tuttavia, nel 1947, un accurato esperimento condotto da Lamb e Rutherford ha mostrato una sottile separazione tra i due livelli  $2S_{1/2}$  e  $2P_{1/2}$  (**Lamb-shift**). Questo effetto è spiegabile soltanto nel contesto della completa teoria quantistica relativistica ed è originato dalle fluttuazioni quantistiche del campo dell'elettrone.