

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Dipartimento di Fisica e Astronomia
Corso di Laurea in Fisica

Struttura fine degli atomi idrogenoidi

Relatore:
Prof. Roberto Zucchini

Presentata da:
Luca Cappelli

Anno Accademico 18/19

Indice

1	Correzioni all'operatore Hamiltoniano	3
1.1	Correzione relativistica	3
1.2	Correzione spin-orbita	4
1.3	Correzione di Darwin	8
2	Stima delle scale energetiche di riferimento dei termini correttivi	11
3	Applicazione della teoria perturbativa	14
3.1	Considerazioni preliminari	14
3.1.1	La necessità della teoria perturbativa degenere	14
3.1.2	Impostazione del problema degenere	15
3.2	Calcolo dell'operatore perturbativo	16
3.3	Calcolo dei livelli energetici	23

Sommario

Le correzioni ai livelli energetici dovuti alla struttura fine degli atomi idrogenoidi leggeri vengono calcolate utilizzando un approccio perturbativo non relativistico. All'operatore hamiltoniano imperturbato vengono affiancati tre termini correttivi per rendere conto delle piccole perturbazioni causate da effetti relativistici quali l'interazione spin-orbita, la variazione della massa relativistica dell'elettrone e la sua non localizzabilità, dovuta a zitterbewegung. La scala delle correzioni apportate dalla struttura fine, rispetto alle energie di Bohr, sono all'incirca dell'ordine di $(Z\alpha)^2$, dove Z è il numero atomico e α la costante di struttura fine. Inoltre, la struttura fine riesce a rimuovere solo parzialmente la degenerazione dei livelli energetici di Bohr.

Introduzione

L'analisi degli spettri atomici degli atomi idrogenoidi, ossia dotati di un unico elettrone, ha aperto la strada allo studio della fisica atomica ed è stato un ottimo banco di prova per verificare la validità della teoria quantistica e dei primi modelli atomici. Infatti, un gas di idrogeno atomico, se riscaldato o raffreddato, emetteva o assorbiva unicamente radiazione visibile a precise frequenze, dando origine al cosiddetto spettro a righe. Il primo che riuscì a proporre un modello qualitativamente d'accordo con le prime evidenze sperimentali fu Bohr, che attraverso una semplice teoria atomico semiclassica, introdusse la quantizzazione dei livelli energetici e del momento angolare orbitale per spiegare gli spettri di emissione a righe di tali atomi. Successivamente, Schroedinger propose una descrizione dei livelli energetici e funzioni d'onda più rigorosa attraverso l'utilizzo di un operatore hamiltoniano coulombiano

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{|\hat{\mathbf{q}}|}$$

dove il primo termine rappresenta l'energia cinetica, il secondo, il potenziale elettrostatico tra l'elettrone e il nucleo (nel sistema c.g.s).

Sebbene i livelli energetici ottenuti con tale approccio, coincidenti coi livelli energetici già previsti da Bohr, fossero qualitativamente d'accordo con misure di bassa precisione, misurazioni atomiche più accurate mostrarono come ciò che inizialmente sembrava un'unica linea fosse in realtà composta da più linee spettrali. Tale fenomeno prende il nome di struttura fine e non poteva trovare spiegazione nel modello hamiltoniano non relativistico, in quanto dovuto allo spin elettronico e ad effetti relativistici.

Il primo tentativo di spiegare la struttura fine fu fatto da Sommerfeld che, attraverso un semplice modello basato su orbite ellittiche degli elettroni e sulla quantizzazione di variabili cicliche, propose una buona approssimazione per i livelli energetici introducendo la costante di struttura fine α .

Un altro possibile strumento per analizzare il problema viene fornito dalla teoria perturbativa. Nella trattazione che segue si è optato per tale tipo approccio. All'hamiltoniana non relativistica, vengono affiancati tre termini correttivi $\hat{\mathcal{H}}_{mv}$, $\hat{\mathcal{H}}_{so}$, $\hat{\mathcal{H}}_D$ dovuti all'evoluzione dello spin elettronico e alla non localizzabilità dell'elettrone.

Dal punto di tecnico, il calcolo dei contributi correttivi ai livelli energetici viene realizzato

attraverso la teoria della perturbazione indipendente dal tempo degenera, operando con contributi dominanti al primo ordine nel rapporto $\frac{v}{c}$, dove c e v sono rispettivamente la velocità della luce nel vuoto e dell'elettrone.

I termini correttivi ricavati attraverso l'approccio perturbativo si ritrovano naturalmente nel modello di Dirac, in quanto questo incorpora già lo spin dell'elettrone e la relatività. Benchè il modo rigorosamente più corretto per ottenere le correzioni ai livelli energetici di Schroedinger per l'atomo a un elettrone sarebbe risolvere l'equazione di Dirac, si è scelto l'approccio di tipo perturbativo in quanto, nel caso di atomi leggeri, le differenze tra le previsioni ottenute attraverso la teoria delle perturbazioni ed i risultati esatti della tecnica di Dirac sono trascurabili.

Capitolo 1

Correzioni all'operatore Hamiltoniano

1.1 Correzione relativistica

L'energia relativistica di una particella in moto è data dall'espressione

$$E = K + mc^2 \quad (1.1)$$

dove m rappresenta la massa a riposo della particella, c la velocità della luce nel vuoto e K la sua energia cinetica.

Secondo la relatività ristretta, l'energia E e l'impulso \mathbf{p} sono legati dalla relazione

$$m^2c^4 = E^2 - \mathbf{p}^2c^2 \quad (1.2)$$

Combinando le relazioni precedenti (1.1), (1.2) si ottiene l'espressione per l'energia cinetica relativistica

$$K = c\sqrt{m^2c^2 + \mathbf{p}^2} - mc^2 = mc^2 \left(\sqrt{1 + \frac{\mathbf{p}^2}{m^2c^2}} - 1 \right) \quad (1.3)$$

Nel limite non relativistico $|\mathbf{p}|/mc \ll 1$, ciò permette di utilizzare, nell'espressione (1.3), l'espansione in serie di Taylor $\sqrt{1+x} = 1 + x/2 - x^2/8 + O(x^3)$ per $|x| \ll 1$.

A meno di errori dell'ordine $O(mc^2(\mathbf{p}/m^2c^2)^3)$, l'espressione per l'energia cinetica relativistica diviene:

$$K = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3c^2} \quad (1.4)$$

Il due termini nella parte destra dell'espressione rappresentano rispettivamente l'energia cinetica non relativistica e la correzione dovuta alla variazione della massa relativistica.

In meccanica quantistica gli osservabili divengono operatori autoaggiunti, perciò la variazione della massa relativistica si traduce nell'aggiunta di un termine correttivo all'operatore hamiltoniano imperturbato

$$\hat{H}_{mv} = -\frac{(\hat{\mathbf{p}}^2)^2}{8m^3c^2} \quad (1.5)$$

1.2 Correzione spin-orbita

Si consideri un elettrone immerso in un campo elettromagnetico esterno che si muove con velocità \mathbf{v} rispetto al sistema di riferimento inerziale del laboratorio. Si definisca poi il sistema di riferimento di quiete come il sistema di riferimento inerziale la cui velocità istantanea \mathbf{v} è la stessa dell'elettrone. Indicando con \mathbf{s} lo spin dell'elettrone in tale sistema di riferimento, si può esprimere il momento magnetico $\boldsymbol{\mu}$ attraverso la relazione

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{eg}{2mc} \mathbf{s} \quad (1.6)$$

dove e e g rappresentano rispettivamente la carica dell'elettrone (espressa in cgs) ed il suo rapporto giromagnetico. L'equazione per il momento torcente nel sistema di riferimento in quiete è data da

$$\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H}_{rest} \quad (1.7)$$

con \mathbf{H}_{rest} il campo magnetico nel sistema di riferimento di quiete. D'ora in poi tutte le grandezze nel sistema di riferimento in quiete saranno caratterizzate dal pedice *rest*, mentre, quelle nel sistema di riferimento del laboratorio, dal pedice *lab*. In generale il momento torcente $\boldsymbol{\tau}$ determina l'evoluzione temporale di un momento angolare. In questo caso, si studia l'evoluzione dello spin dell'elettrone \mathbf{s} nel sistema di riferimento in quiete.

$$\left. \frac{d\mathbf{s}}{dt} \right|_{rest} = \boldsymbol{\tau} \quad (1.8)$$

Sostituendo l'espressione di $\boldsymbol{\tau}$ (1.7) si ottiene

$$\left. \frac{d\mathbf{s}}{dt} \right|_{rest} = \frac{eg}{2mc} \mathbf{s} \times \mathbf{H}_{rest} = -\frac{eg}{2mc} \mathbf{H}_{rest} \times \mathbf{s} = -\boldsymbol{\omega}_L \times \mathbf{s} \quad (1.9)$$

dove il vettore $\boldsymbol{\omega}_L$ prende il nome di velocità angolare di precessione di Larmor. Applicando le trasformazioni di Lorentz tra il sistema del laboratorio e quello di quiete, si ottiene un'espressione per il campo magnetico \mathbf{H}_{rest} in termini del campo elettrico e magnetico nel sistema di riferimento del laboratorio

$$\mathbf{H}_{rest} = \mathbf{H}_{lab} - \frac{\mathbf{v}}{c} \times \mathbf{E}_{lab} - \frac{\gamma^2}{\gamma + 1} \left(\frac{\mathbf{v}}{c} \right) \left(\frac{\mathbf{v}}{c} \cdot \mathbf{B}_{lab} \right) \quad (1.10)$$

dove $\gamma = (1 - v^2/c^2)^{-1/2}$ è il fattore di Lorentz. Limitandosi a considerare unicamente i termini all'ordine lineare $O\left(\frac{v}{c}\right)$ l'espressione precedente diviene

$$\mathbf{H}_{rest} = \mathbf{H}_{lab} - \frac{\mathbf{v}}{c} \times \mathbf{E}_{lab} \quad (1.11)$$

Attraverso (1.11) si giunge all'espressione della velocità angolare di precessione di Larmor

$$\boldsymbol{\omega}_L \simeq \frac{eg}{2mc} \left(\mathbf{H}_{lab} - \frac{\mathbf{v}}{c} \times \mathbf{E}_{lab} \right) \quad (1.12)$$

Il moto dell'elettrone avviene in un campo di forze esterne che ne determinano la traiettoria. Secondo la cinematica, l'evoluzione temporale dello spin nel sistema del laboratorio è governata dall'equazione

$$\left. \frac{d\mathbf{s}}{dt} \right|_{lab} = \left. \frac{d\mathbf{s}}{dt} \right|_{rest} + \boldsymbol{\omega}_T \times \mathbf{s} \quad (1.13)$$

dove il vettore $\boldsymbol{\omega}_T$ rappresenta la velocità angolare di Thomas, con cui il sistema di riferimento di quiete ruota rispetto a quello del laboratorio.

La velocità \mathbf{v} dell'elettrone rispetto al sistema di riferimento del laboratorio varia con continuità a causa dell'accelerazione esercitata dai campi di forza in cui avviene il moto. Per tale ragione anche il sistema di riferimento di quiete si muoverà con una velocità che evolve nel tempo.

L'espressione esplicita della velocità angolare di Thomas si può ricavare considerando l'evoluzione nel tempo del sistema di riferimento di quiete come una serie di sistemi che si muovono a diversa velocità, legati l'un l'altro da trasformazioni di Lorentz infinitesime. Nel limite non relativistico e trascurando i termini di ordine superiore a $O\left(\frac{v^2}{c^2}\right)$ si giunge alla seguente espressione

$$\boldsymbol{\omega}_T = -\frac{1}{2} \frac{\mathbf{v}_{lab} \times \mathbf{a}_{lab}}{c^2} \quad (1.14)$$

dove \mathbf{v}_{lab} e \mathbf{a}_{lab} sono rispettivamente la velocità e l'accelerazione dell'elettrone. L'accelerazione è dovuta alla forza di Lorentz

$$\mathbf{a}_{lab} = \frac{e}{m} \left(\mathbf{E}_{lab} + \frac{\mathbf{v}_{lab}}{c} \times \mathbf{H}_{lab} \right) \quad (1.15)$$

Sostituendo la (1.15) nella (1.14) e trascurando i termini all'ordine lineari uguali o maggiori di $O\left(\frac{v^2}{c^2}\right)$ si ottiene

$$\boldsymbol{\omega}_T = -\frac{e}{2mc} \frac{\mathbf{v}_{lab} \times \mathbf{E}_{lab}}{c^2} + O\left(\frac{v^2}{c^2}\right) = -\frac{e}{2mc} \frac{\mathbf{v}_{lab} \times \mathbf{E}_{lab}}{c^2} \quad (1.16)$$

Ora, riprendendo le relazioni (1.9) e (1.13), si ha che lo spin \mathbf{s} evolve, nel sistema del laboratorio, secondo la legge

$$\left. \frac{d\mathbf{s}}{dt} \right|_{lab} = (\boldsymbol{\omega}_T - \boldsymbol{\omega}_L) \times \mathbf{s} \quad (1.17)$$

L'hamiltoniana associata all'interazione tra campo e momento magnetico, nel sistema di riferimento di quiete, è data dalla seguente espressione

$$\mathcal{H}_{rest} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}_{rest} \quad (1.18)$$

Sostituendovi l'espressione per il momento magnetico associato allo spin (1.6), l'espressione precedente diviene

$$\mathcal{H}_{rest} = -\boldsymbol{\omega}_L \cdot \mathbf{s} \quad (1.19)$$

dove $\boldsymbol{\omega}_L = egH_{rest}/2mc$. Nella descrizione dell'evoluzione temporale dello spin, passando dal sistema di riferimento di quiete a quello del laboratorio, è come se il termine $-\boldsymbol{\omega}_L$ venisse sostituito da $(\boldsymbol{\omega}_T - \boldsymbol{\omega}_L)$. Si può dunque ipotizzare che l'hamiltoniana relativa l'interazione (1.17) abbia la seguente struttura

$$\mathcal{H}_{slab} = (\boldsymbol{\omega}_T - \boldsymbol{\omega}_L) \cdot \mathbf{s} \quad (1.20)$$

Per verificare ciò si introduce lo spazio delle fasi dello spin. In tale spazio non vi è distinzione tra momenti e coordinate, di conseguenza non ci sarà distinzione tra spazio degli impulsi e delle configurazioni, perciò lo spazio non avrà dimensione pari ma sarà tridimensionale. Inoltre, in quanto tali, le componenti dello spin s_i hanno le parentesi di poisson tipiche dei momenti angolari

$$\{s_i, s_j\} = \sum_{k=1}^3 \varepsilon_{ijk} s_k \quad (1.21)$$

Si imposta poi una teoria hamiltoniana basandosi su tali parentesi. In questa maniera, se l'hamiltoniana (1.20) fosse corretta, l'evoluzione temporale dello spin sarebbe determinata dalla seguente relazione

$$\left. \frac{d\mathbf{s}}{dt} \right|_{lab} = \{\mathbf{s}, \mathcal{H}_{slab}\} \quad (1.22)$$

Dimostrazione. Verifichiamo la (1.22), in senso che riprende la (1.9). La dimostrazione si articola in due parti: inizialmente si mostrerà come l'evoluzione temporale di una generica funzione di fase sia legata alle parentesi di Poisson e all'Hamiltoniana del sistema; successivamente si mostrerà la validità della relazione per lo spin.

Parte 1. Siano \mathbf{q} e \mathbf{p} rispettivamente una coordinata generalizzata ed il suo momento coniugato, $f(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ una generica funzione di fase indipendente dal tempo, $\mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ l'hamiltoniana del sistema; allora, ricordando che

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} = \frac{dq_i}{dt} \\ \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} = -\frac{dp_i}{dt} \end{array} \right. \quad (1.23)$$

si ottiene

$$\frac{df}{dt} = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} + \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} \right] = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right] = \{f, \mathcal{H}\}$$

Parte 2. Si suppone che la relazione precedente continui a valere nello spazio delle fasi dello spin. Si utilizza perciò l'espressione dell'Hamiltoniana \mathcal{H}_{slab} (1.20) e la (1.21) e si ottiene:

$$\begin{aligned} \{s_i, \mathcal{H}_{slab}\} &= \left\{ s_i, \sum_{n=1}^3 (\omega_T - \omega_L)_n s_n \right\} = \\ &= \sum_{n=1}^3 (\omega_T - \omega_L)_n \sum_{k=1}^3 \varepsilon_{ink} s_k = \\ &= \sum_{n,k=1}^3 \varepsilon_{ink} (\omega_T - \omega_L)_n s_k = \\ &= [(\boldsymbol{\omega}_T - \boldsymbol{\omega}_L) \times \mathbf{s}]_i \end{aligned} \quad (1.24)$$

L'espressione (1.24) assieme a (1.24) fornisce l'espressione delle componenti della (1.22); perciò la (1.20) fornisce una corretta espressione per l'Hamiltoniana relativa all'evoluzione dello spin. \square

Inserendo (1.12) e (1.16) in (1.20) si ottiene la seguente espressione per l'Hamiltoniana nel sistema di riferimento del laboratorio \mathcal{H}_{slab}

$$\mathcal{H}_{slab} = \frac{e}{2mc} \left[-g\mathbf{H}_{lab} + (g-1)\frac{\mathbf{v}_{lab}}{c} \times \mathbf{E}_{lab} \right] \cdot \mathbf{s} \quad (1.25)$$

Nel caso dell'elettrone di un atomo idrogenoide si ha $\mathbf{v}_{lab} = \mathbf{v}$ $g = 2$

$$\mathbf{H}_{lab} = 0 \quad (1.26)$$

$$\mathbf{E}_{lab} = Ze \frac{\mathbf{x}}{|\mathbf{x}|^3} \quad (1.27)$$

Inserendo le precedenti relazioni nella (1.25) si ottiene

$$\mathcal{H}_{slab} = -\frac{Ze^2}{2m^2c^2|\mathbf{x}|^3}\mathbf{v} \times \mathbf{x} \cdot \mathbf{s} = \frac{Ze^2}{2m^2c^2|\mathbf{x}|^3}\mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \simeq \mathcal{H}_{so} \quad (1.28)$$

dove $\mathbf{l} = m\mathbf{x} \times \mathbf{v}$ è il momento angolare orbitale dell'elettrone. L'hamiltoniana che si ottiene dipende direttamente dall'accoppiamento spin orbita $\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$, per tale ragione, in meccanica quantistica ciò si traduce nell'introduzione di un termine correttivo spin-orbita all'operatore Hamiltoniano imperturbato.

$$\hat{\mathcal{H}}_{so} = \frac{Ze^2}{2m^2c^2|\hat{\mathbf{q}}|^3}\hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}} \quad (1.29)$$

1.3 Correzione di Darwin

Nel caso dell'atomo idrogenoide, l'elettrone, pur rimanendo una particella puntiforme, non risulta localizzabile in alcun punto preciso dello spazio a causa dello zitterbewegung, ossia rapide oscillazioni quantistiche attorno alla sua posizione mediana. Una comprensione più approfondita di tale fenomeno richiederebbe lo studio della teoria dei campi, il che non è negli scopi di questa trattazione. Ci si limiti a considerare che le fluttuazioni quantistiche dell'elettrone producono una serie di coppie virtuali elettrone-positrone, dotate di vita media $\Delta t \sim \hbar/\Delta E \sim \hbar/mc^2$ e coprono una distanza massima $\Delta x \sim c\Delta t \sim \hbar/mc = \lambda_C$, dove λ_C è la lunghezza d'onda Compton. L'elettrone non sarà perciò localizzabile in un punto preciso all'interno di una sfera di raggio inferiore a λ_C nell'intorno del punto \mathbf{x} , ciò porterà inevitabilmente all'introduzione di un termine correttivo nel potenziale coulombiano.

Attraverso un approccio classico, si presuppone che l'elettrone si estenda in una regione sferica di raggio r_C centrata in \mathbf{x} . Il potenziale efficace $U_{eff}(\mathbf{x})$ sarà dato dal valor medio del potenziale coulombiano u_C all'interno della regione sferica centrata in \mathbf{x} .

$$U_{eff}(\mathbf{x}) = \langle U_C(\mathbf{x} + \boldsymbol{\xi}) \rangle \quad (1.30)$$

$\boldsymbol{\xi}$ rappresenta la deviazione dal punto \mathbf{x} e si ipotizza una distribuzione isotropa, ossia a simmetria sferica, in quanto le evidenze sperimentali suggeriscono che gli elettroni stessi siano oggetti isotropi. Sviluppando in serie di Taylor $U_C(\mathbf{x} + \boldsymbol{\xi})$ attorno ad \mathbf{x}

$$U_C(\mathbf{x} + \boldsymbol{\xi}) = U_C(\boldsymbol{\xi}) + \boldsymbol{\xi} \cdot \nabla U_C(\mathbf{x}) + \boldsymbol{\xi}\boldsymbol{\xi} \cdot \nabla\nabla U_C(\mathbf{x}) + O(|\boldsymbol{\xi}|^3) \quad (1.31)$$

Sostituendo l'espressione precedente nella (1.30), poichè le medie dipendono dalla deviazione $\boldsymbol{\xi}$ e non dalla posizione \mathbf{x} si ottiene

$$U_{eff}(\mathbf{x}) = \langle 1 \rangle + \langle \boldsymbol{\xi} \rangle \cdot \nabla U_C(\mathbf{x}) + \langle \boldsymbol{\xi}\boldsymbol{\xi} \rangle \cdot \nabla\nabla U_C(\mathbf{x}) + O(|r_C|^3) \quad (1.32)$$

In quanto la distribuzione delle deviazioni $\boldsymbol{\xi}$ ha simmetria sferica ed il calcolo dei valori medi presenti nell'espressione precedente si può separare in parte radiale e parte angolare. La computazione delle parti angolari viene affrontata in appendice A. La distribuzione delle deviazioni dipendenti da $\boldsymbol{\xi}$ è isotropa e la si indica, utilizzando la notazione $|\boldsymbol{\xi}| = \xi$, con $r(\xi)$. Inoltre, la condizione di confinamento impone che $r(\xi) \simeq 0$ se $\xi \gg r_C$. Infine, ponendo $\mathbf{n} = \xi_1$ ossia il versore che punta nella direzione di $\boldsymbol{\xi}$, si procede al calcolo dei valori medi che compaiono in (1.32)

$$\langle f(\boldsymbol{\xi}) \rangle = \oint d^2n \int_0^\infty d\xi \xi^2 f(\xi \mathbf{n}) r(\xi) \quad (1.33)$$

Poichè la distribuzione è normalizzata:

$$\langle 1 \rangle = \oint d^2n \int_0^\infty d\xi \xi^2 r(\xi) = 1 \quad (1.34)$$

Inoltre, ricordando la (3.68) si ha:

$$\langle \boldsymbol{\xi} \rangle = \oint d^2n \mathbf{n} \int_0^\infty d\xi \xi^3 r(\xi) = \mathbf{0} \quad (1.35)$$

Infine, utilizzando la (3.72):

$$\langle \boldsymbol{\xi} \boldsymbol{\xi} \rangle = \oint d^2n \mathbf{n} \mathbf{n} \int_0^\infty d\xi \xi^4 r(\xi) = \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty d\xi \xi^4 r(\xi) \mathbf{1} = \frac{\gamma r_C^2}{4} \mathbf{1} \quad (1.36)$$

Sostituendo (1.34), (1.35) e (1.36) nella (1.32) si ha

$$U_{eff} = U_C(\mathbf{x}) + \frac{\gamma r_C^2}{8} \mathbf{1} \cdot \nabla \nabla U_C(\mathbf{x}) + O(r_C^3) \quad (1.37)$$

Poichè $\mathbf{1} \cdot \nabla \nabla = \nabla^2$

$$U_{eff} = U_C(\mathbf{x}) + \frac{\gamma r_C^2}{8} \nabla^2 U_C(\mathbf{x}) + O(r_C^3) \quad (1.38)$$

Per l'elettrone di un'atomo idrogenoide il campo coulombiano è dato da

$$U_C(\mathbf{x}) = -\frac{Ze^2}{|\mathbf{x}|} \quad (1.39)$$

Inoltre vale la relazione

$$\nabla^2 \left(\frac{1}{|\mathbf{x}|} \right) = -4\pi \delta(\mathbf{x}) \quad (1.40)$$

Per cui, sostituendo l'espressione (1.39) nella (1.38) ed utilizzando la (1.40), si ottiene

$$U_{eff} = -\frac{Ze^2}{|\mathbf{x}|} + \gamma \frac{\pi r_C^2 Z e^2}{2} \delta(\mathbf{x}) + O(r_C^3) \quad (1.41)$$

In meccanica quantistica, alla posizione \mathbf{x} viene sostituito l'operatore posizione \mathbf{q} ; inoltre attraverso considerazioni e calcoli di teoria quantistica avanzata, che non potranno essere trattati in tale sede, si trova che $\gamma = 1$.

Infine, ricordando che $r_C = \lambda_C = \hbar / 2m^2c^2$ si ottiene l'ultimo termine correttivo, denominato termine di Darwin.

$$\hat{\mathcal{H}}_D = \frac{\pi \lambda_C^2 Z e^2}{2} \delta(\hat{\mathbf{q}}) = \frac{\pi \hbar Z e^2}{2 m^2 c^2} \delta(\hat{\mathbf{q}}) \quad (1.42)$$

Capitolo 2

Stima delle scale energetiche di riferimento dei termini correttivi

Per poter applicare la teoria perturbativa è necessario che i termini introdotti provochino piccole perturbazioni. Per verificare ciò, si stimano le scale energetiche dei termini correttivi e le si confronta con quella dell'energia imperturbata.

La scala energetica $\overline{\mathcal{H}}_{mv}$ che fa riferimento al termine di correzione relativistica della massa dipende direttamente da $p^2/2m$. Tale fattore può essere stimato applicando il teorema del viriale al modello atomico di Bohr per gli atomi idrogenoidi. Infatti, nel caso di un potenziale coulombiano $U_C(r)$, si ha che il valore d'aspettazione dell'energia cinetica è legato a quello del potenziale dalla relazione $2\langle p^2/2m \rangle = \langle U_C(r) \rangle$. Ricordando l'espressione dell'energia nell'atomo di Bohr $E = p^2/2m + U_C(r)$, si avrà che il termine cinetico sarà dell'ordine di grandezza dei livelli energetici.

$$\frac{p^2}{2m} \sim m \frac{(Ze^2)^2}{\hbar^2} \sim mc^2(Z\alpha)^2 \quad (2.1)$$

dove $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \sim \frac{1}{137.06}$ è la costante di struttura fine. Si ha perciò che la scala energetica della correzione alla massa relativistica è dato da

$$\overline{\mathcal{H}}_{mv} = mc^2(Z\alpha)^4 \quad (2.2)$$

Sostituendo agli operatori nella (1.28) i relativi osservabili, ci si può fare un'idea della scala energetica relativa al termine spin-orbita $\overline{\mathcal{H}}_{so} = (Ze^2/m^2c^2r^3)ls$. Nel caso di atomi idrogenoidi leggeri, una stima del raggio atomico è data dalla scala di lunghezza $r \sim r_B/Z$, dove $r_B = \hbar^2/me^2$ è il raggio di Bohr; inoltre, il momento angolare orbitale l e lo spin s sono dell'ordine di \hbar , si può perciò verificare che:

$$\overline{\mathcal{H}}_{so} \sim \frac{mZ^4e^8}{c^2\hbar^4} \sim mc^2(Z\alpha)^4 \quad (2.3)$$

Nel termine di Darwin compare la delta di Dirac $\delta(\hat{\mathbf{q}})$, perciò non risulta possibile ottenere una stima della relativa scala energetica $\overline{\mathcal{H}}_D$ attraverso l'approccio utilizzato per il termine spin-orbita. Tuttavia, pare evidente dall'espressione (1.42) che il termine di Darwin non agisca su momento angolare e spin, per cui il calcolo del suo valore di aspettazione sarà agevolato e fornirà una stima della scala energetica

$$\overline{\mathcal{H}}_D \sim \int d^3q \frac{Z\hbar^2 e^2}{m^2 c^2} |\phi_{nlm_l}(\mathbf{q})|^2 \delta(\mathbf{q}) \simeq \frac{Z\hbar^2 e^2}{m^2 c^2} |\phi_{nlm_l}(\mathbf{0})|^2 \quad (2.4)$$

Con ϕ_{n,l,m_l} viene indicata la funzione d'onda dell'elettrone che dipende dai numeri quantici n, l, m_l , tuttavia, per i livelli energetici con $l > 0$, si annulla nell'origine. Per tale ragione il termine di Darwin risulta non nullo unicamente sugli stati con momento angolare orbitale $l = 0$.

In quanto densità di probabilità, il modulo quadro della funzione d'onda ha dimensioni $[L]^{-3}$. Nel caso dell'atomo idrogenoide, la scala di lunghezza è data dal rapporto tra il numero atomico Z e il raggio di Bohr $r_B = \hbar/mc\alpha$, per cui

$$|\phi_{n00}(0)|^2 \simeq \left(\frac{Z}{r_B}\right)^3 = \left(\frac{Zmc\alpha}{\hbar}\right)^3 \quad (2.5)$$

Mettendo assieme le relazioni precedenti ((2.5), (2.4)) si ottiene la stima della scala energetica del termine di Darwin

$$\overline{\mathcal{H}}_D \sim mc^2(Z\alpha)^2 \quad (2.6)$$

Le tre perturbazioni introdotte hanno la medesima scala energetica, come si nota osservando (2.2), (2.6) e (2.3), di conseguenza è lecito raggrupparle in un unico termine perturbativo

$$\widehat{\mathcal{H}}_{fs} = \widehat{\mathcal{H}}_{mv} + \widehat{\mathcal{H}}_{so} + \widehat{\mathcal{H}}_D \quad (2.7)$$

Tale termine correttivo prende il nome di *hamiltoniana di struttura fine* e assieme al termine coulombiano $\widehat{\mathcal{H}}_C$ costituisce l'hamiltoniana complessiva $\widehat{\mathcal{H}}$ dell'atomo idrogenoide.

$$\widehat{\mathcal{H}} = \widehat{\mathcal{H}}_C + \widehat{\mathcal{H}}_{fs} \quad (2.8)$$

Si è visto in precedenza (nella stima di $\overline{\mathcal{H}}_{mv}$) che l'energia cinetica di un atomo idrogenoide è $mv^2/2 \sim mc^2(Z\alpha)^2$. In generale gli atomi con un solo elettrone sono leggeri, perciò si presuppone che $Z \ll 1/\alpha \sim 137$. Ciò implica che $mv^2/2 \ll mc^2$, ossia ci si trova in regime non relativistico, dove l'hamiltoniana di struttura fine $\widehat{\mathcal{H}}_{fs} \sim mc^2(Z\alpha)^4$ risulta essere una piccola perturbazione del termine coulombiano $\widehat{\mathcal{H}}_C$. Infatti, come si nota dalle espressioni (1.42), (1.28), (1.5), i termini correttivi della struttura fine si annullano come $1/c^2$, sono perciò effetti relativistici.

Per gli atomi leggeri l'operatore hamiltoniano assume la seguente struttura

$$\widehat{\mathcal{H}} = \widehat{\mathcal{H}}_u + \widehat{W} \quad (2.9)$$

dove l'hamiltoniana imperurbata è data dal termine di Coulomb $\widehat{\mathcal{H}}_C$ di cui sono note sia le autofunzioni sia le scale ed i gap energetici

$$\overline{\mathcal{H}}_u \sim \overline{\Delta\mathcal{H}}_u \sim mc^2(Z\alpha)^2 \quad (2.10)$$

Il termine perturbativo \widehat{W} invece è dato dall'hamiltoniana di struttura fine, che ne determina la scala energetica

$$\overline{W} = mc^2(Z\alpha)^4 \quad (2.11)$$

Capitolo 3

Applicazione della teoria perturbativa

3.1 Considerazioni preliminari

3.1.1 La necessità della teoria perturbativa degenera

Il primo passo nell'applicazione della teoria perturbativa consiste nella risoluzione del problema di Schroedinger imperturbato. In questo caso, la soluzione è il ben noto problema dell'atomo idrogenoide. La base ortonormale standard $|n, l, m_l, 1/2, m_s\rangle_C$ di autoket simultanei dell'operatore hamiltoniano coulombiano, del quadrato e della terza componente del momento angolare orbitale \hat{l}^2, \hat{l}_0 e dello spin \hat{s}^2, \hat{s}_0 risulta essere anche base ortonormale di autoket dell'operatore hamiltoniano imperturbato $\hat{\mathcal{H}}_u$

$$|n, l, m_l, 1/2, m_s; u\rangle = |n, l, m_l, 1/2, m_s\rangle_C \quad (3.1)$$

dove $n = 1, 2, 3..$ è il numero quantico principale, $l = 0, 1, \dots, n - 1$ il numero quantico orbitale, $m_l = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$ il numero quantico magnetico e $m_s = \pm 1/2$ il numero quantico della proiezione dello spin.

Nella trattazione che segue verranno considerati unicamente i livelli energetici discreti. In questo caso la relazione agli autovalori prende la forma

$$\hat{\mathcal{H}}_u |n, l, m_l, 1/2, m_s; u\rangle = |n, l, m_l, 1/2, m_s; u\rangle h_u(n) \quad (3.2)$$

dove

$$h_u(n) = -\frac{mc^2(Z\alpha)^2}{2n^2} \quad (3.3)$$

Per un dato valore del numero quantico principale n , esistono $2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 2n^2$ autostati energetici appartenenti all' n -esimo livello, dove il fattore 2 è dovuto alla doppia degenerazione della proiezione dello spin.

Il problema andrà perciò trattato attraverso la teoria della perturbazione indipendente dal tempo degenera.

3.1.2 Impostazione del problema degenera

L'operatore hamiltoniano coulombiano $\widehat{\mathcal{H}}_C$ è uno scalare rispetto al momento angolare orbitale $\widehat{\mathbf{l}}$ e rispetto allo spin $\widehat{\mathbf{s}}$. È dunque possibile completare il set di operatori autoaggiunti commutanti $\widehat{l}^2, \widehat{l}_0, \widehat{s}^2, \widehat{l}_0$ con lo stesso operatore hamiltoniano $\widehat{\mathcal{H}}_C$. In questo caso l'associata base ortonormale di autoket imperturbati, sarà etichettata dai numeri quantici n, l, m_l, s, m_s .

Non si può dire la stessa cosa per l'operatore hamiltoniano perturbato $\widehat{\mathcal{H}}$, che a causa della presenza del termine spin-orbita $\widehat{\mathcal{H}}_{so}$, il quale dipende direttamente da $\widehat{\mathbf{l}} \cdot \widehat{\mathbf{s}}$, non commuta con $\widehat{\mathbf{l}}$ e $\widehat{\mathbf{s}}$ ma bensì con il momento angolare totale $\widehat{\mathbf{j}} = \widehat{\mathbf{l}} + \widehat{\mathbf{s}}$. Infatti, $\widehat{\mathbf{s}}$ e $\widehat{\mathbf{l}}$ sono operatori vettoriali rispetto a $\widehat{\mathbf{j}}$, ossia, per ciascuna componente cartesiana valgono le regole di commutazione

$$[\widehat{j}_i, \widehat{l}_j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \widehat{l}_k \quad (3.4)$$

$$[\widehat{j}_i, \widehat{s}_j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \widehat{s}_k \quad (3.5)$$

Ne segue che l'operatore $\widehat{\mathbf{l}} \cdot \widehat{\mathbf{s}}$ sia uno scalare rispetto a $\widehat{\mathbf{j}}$. Per mostrare ciò bisogna verificare che ogni componente cartesiana del momento angolare totale $\widehat{\mathbf{j}}$ commuti con $\widehat{\mathbf{l}} \cdot \widehat{\mathbf{s}}$.

$$\begin{aligned} [\widehat{j}_i, \widehat{\mathbf{l}} \cdot \widehat{\mathbf{s}}] &= \left[\widehat{j}_i, \sum_{m=1}^3 \widehat{l}_m \widehat{s}_m \right] = \sum_{m=1}^3 [\widehat{j}_i, \widehat{l}_m \widehat{s}_m] \\ &= \sum_{m=1}^3 \left\{ [\widehat{j}_i, \widehat{l}_m] \widehat{s}_m + \widehat{l}_m [\widehat{j}_i, \widehat{s}_m] \right\} \\ &= i\hbar \sum_{m=1}^3 \left\{ \sum_{k=1}^3 \epsilon_{imk} \widehat{l}_k \widehat{s}_m + \widehat{l}_m \sum_{k=1}^3 \epsilon_{imk} \widehat{s}_k \right\} \\ &= i\hbar \sum_{m=1}^3 \sum_{k=1}^3 \left\{ \epsilon_{imk} \widehat{l}_k \widehat{s}_m + \epsilon_{ikm} \widehat{l}_k \widehat{s}_m \right\} = 0 \end{aligned} \quad (3.6)$$

Ciò significa che il termine spin-orbita commuta con $\widehat{\mathbf{j}}$.

Nell'operatore hamiltoniano $\widehat{\mathcal{H}}$, a parte il termine $\widehat{\mathbf{l}} \cdot \widehat{\mathbf{s}}$ e la delta di Dirac $\delta(\widehat{\mathbf{q}})$ presente nel termine di Darwin $\widehat{\mathcal{H}}_D$, compaiono operatori già presenti nell'hamiltoniana imperturbata che commutano con $\widehat{\mathbf{l}}, \widehat{\mathbf{s}}$ e di conseguenza con $\widehat{\mathbf{j}}$. Inoltre, anche la delta di Dirac commuta

con $\widehat{\mathbf{j}}$. Infatti, $\delta(\widehat{\mathbf{q}})$ commuta con $\widehat{\mathbf{s}}$ in quanto non agisce sulle variabili di spin, sarà perciò sufficiente mostrare che commuti con $\widehat{\mathbf{l}}$.

$$[\widehat{\mathbf{l}}, \delta(\widehat{\mathbf{q}})] = [\widehat{\mathbf{q}} \times \widehat{\mathbf{p}}, \delta(\widehat{\mathbf{q}})] = \widehat{\mathbf{q}} \times [\widehat{\mathbf{p}}, \delta(\widehat{\mathbf{q}})] = -i\hbar \widehat{\mathbf{q}} \times (\nabla \delta)(\widehat{\mathbf{q}}) = 0 \quad (3.7)$$

L'ultimo passaggio è giustificato dal fatto che, presa una funzione di prova f , si ha:

$$\begin{aligned} \int d^3x \mathbf{x} \times (\nabla \delta(\mathbf{x})) f(\mathbf{x}) &= \int d^3x \nabla \times (f(\mathbf{x}) \mathbf{x}) \delta(\mathbf{x}) \\ &= \int d^3x \{ \nabla f(\mathbf{x}) \times \mathbf{x} + f(\mathbf{x}) \nabla \times \mathbf{x} \} \delta(\mathbf{x}) = 0 \end{aligned} \quad (3.8)$$

Dunque, l'hamiltoniana $\widehat{\mathcal{H}}$ costituisce insieme agli operatori \widehat{l}^2 , \widehat{s}^2 , \widehat{j}^2 , \widehat{j}_0 un set completo di operatori autoaggiunti commutanti a cui corrisponde una base ortonormale di autoket perturbati $|n, l, 1/2, j, m_j\rangle$.

Limitandosi all'ordine perturbativo minore, l'espansione dell'autoket perturbato si limita ad un unico termine di ordine zero, mentre il rispettivo autovalore si ottiene aggiungendo un termine correttivo di primo ordine $h(1)$ a quello imperturbato $h_u(n)$.

$$|\psi\rangle = |\psi; 0\rangle \quad (3.9)$$

$$h = h_u(n) + h(1) \quad (3.10)$$

Si definisce poi l'autoproiettore imperturbato di $h_u(n)$ come

$$\widehat{P}_u(n) = \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m_l=-l}^l \sum_{m_s=-1/2}^{1/2} |n, l, m_l, 1/2, m_s; u\rangle \langle n, l, m_l, 1/2, m_s; u| \quad (3.11)$$

Le correzioni all'energia $h(1)$ e agli autoket $|\psi(0)\rangle$ si calcolano risolvendo il problema perturbativo degenere che, nel nostro caso, si riduce alla seguente equazione agli autovalori.

$$\widehat{P}_u(n) \widehat{W} \widehat{P}_u(n) |\psi; 0\rangle = |\psi; 0\rangle h(1) \quad (3.12)$$

3.2 Calcolo dell'operatore perturbativo

Il termine perturbativo \widehat{W} coincide con l'hamiltoniana di struttura fine $\widehat{\mathcal{H}}_{fs}$. Sostituendo a \widehat{W} l'espressione esplicita di $\widehat{\mathcal{H}}_{fs}$ (2.7), si scompone l'azione dell'operatore $\widehat{P}_u(n) \widehat{W} \widehat{P}_u(n)$ nei tre termini di mass-variation, spin-orbita e Darwin.

$$\widehat{P}_u(n) \widehat{W} \widehat{P}_u(n) = \sum_{x=mv,so,D} \widehat{P}_u(n) \widehat{\mathcal{H}}_x \widehat{P}_u(n) \quad (3.13)$$

Ricordando l'espressione dell'autoproiettore imperturbato (3.11) si nota come risulti necessario calcolare gli elementi matriciali del tipo

$\langle n, l', m'_l, 1/2, m'_s; u | \widehat{\mathcal{H}}_x | n, l, m_l, 1/2, m_s; u \rangle$. Prima di procedere al calcolo conviene semplificare le espressioni degli hamiltoniani di struttura fine.

Indicando con \widehat{r} l'operatore $|\widehat{\mathbf{q}}|$ l'hamiltoniana coulombiana diventa

$$\widehat{\mathcal{H}}_u = \widehat{\mathcal{H}}_C = \frac{\widehat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{\widehat{r}} \quad (3.14)$$

risulta possibile esprimere il termine di variazione della massa relativistica $\widehat{\mathcal{H}}_{mv}$ in funzione dell'hamiltoniana imperturbata.

$$\widehat{\mathcal{H}}_{mv} = -\frac{1}{2mc^2} \left(\frac{\widehat{\mathbf{p}}^2}{2m} \right)^2 = -\frac{1}{2mc^2} \left(\widehat{\mathcal{H}}_u + \frac{Ze^2}{\widehat{r}} \right)^2 \quad (3.15)$$

Utilizzando tale espressione semplificata, si procede al calcolo dell'elemento matriciale

$$\begin{aligned} & \langle n, l', m'_l, 1/2, m'_s; u | \widehat{\mathcal{H}}_{so} | n, l, m_l, 1/2, m_s; u \rangle \\ &= -\frac{1}{2mc^2} \langle n, l', m'_l, 1/2, m'_s; u | \left(\widehat{\mathcal{H}}_u + \frac{Ze^2}{\widehat{r}} \right)^2 | n, l, m_l, 1/2, m_s; u \rangle \\ &= -\frac{1}{2mc^2} \langle n, l', m'_l, 1/2, m'_s; u | \left(h_u(n) + \frac{Ze^2}{\widehat{r}} \right)^2 | n, l, m_l, 1/2, m_s; u \rangle \end{aligned} \quad (3.16)$$

Il calcolo dell'elemento matriciale relativo all'interazione spin-orbita richiede un'analisi più articolata, che verrà affrontata successivamente. Per il momento ci si limita a mostrare com'esso dipenda contemporaneamente da un operatore radiale ed uno angolare.

$$\begin{aligned} & \langle n, l', m'_l, 1/2, m'_s; u | \widehat{\mathcal{H}}_{so} | n, l, m_l, 1/2, m_s; u \rangle \\ &= -\frac{Ze^2}{2m^2c^2} \langle n, l', m'_l, 1/2, m'_s; u | \frac{1}{\widehat{r}^3} \widehat{\mathbf{l}} \cdot \widehat{\mathbf{s}} | n, l, m_l, 1/2, m_s; u \rangle \end{aligned} \quad (3.17)$$

Infine, per poter esprimere anche il termine di Darwin in funzione di \widehat{r} risulta necessario l'utilizzo della seguente identità $\delta(\widehat{\mathbf{q}}) = \delta(|\widehat{\mathbf{q}}|)/2\pi|\widehat{\mathbf{q}}|^2$ (la dimostrazione di tale relazione viene posta in appendice B).

$$\begin{aligned} & \langle n, l', m'_l, 1/2, m'_s; u | \widehat{\mathcal{H}}_D | n, l, m_l, 1/2, m_s; u \rangle \\ &= -\frac{\pi\hbar^2 Ze^2}{2m^2c^2} \langle n, l', m'_l, 1/2, m'_s; u | \delta(\widehat{\mathbf{q}}) | n, l, m_l, 1/2, m_s; u \rangle \\ &= -\frac{\hbar^2 Ze^2}{4m^2c^2} \langle n, l', m'_l, 1/2, m'_s; u | \frac{\delta(\widehat{r})}{\widehat{r}^2} | n, l, m_l, 1/2, m_s; u \rangle \end{aligned} \quad (3.18)$$

Osservando le equazioni precedenti (3.16),(3.17), (3.18), risulta possibile separare l'azione di ciascuno dei tre termini correttivi di struttura fine in parte radiale e in parte angolare, perciò la generica hamiltoniana di struttura fine si fattorizza nel modo seguente

$$\widehat{\mathcal{H}}_x = \widehat{\mathcal{H}}_{x;r} \widehat{\mathcal{H}}_{x;a} \quad x = mv, so, D. \quad (3.19)$$

Tuttavia, l'unico fattore in cui compare un'esplicita dipendenza angolare è dato dal termine di accoppiamento spin-orbita $\widehat{\mathbf{l}} \cdot \widehat{\mathbf{s}}$.

$$\widehat{\mathcal{H}}_{mv;r} = -\frac{1}{2mc^2} \left(h_u(n) \widehat{1} + \frac{Ze^2}{\widehat{r}} \right)^2 \quad (3.20)$$

$$\widehat{\mathcal{H}}_{so;r} = \frac{Ze^2}{2m^2c^2} \frac{1}{\widehat{r}^3} \quad (3.21)$$

$$\widehat{\mathcal{H}}_{D;r} = \frac{\hbar^2 Ze^2}{4m^2c^2} \frac{\delta(\widehat{r})}{\widehat{r}^2} \quad (3.22)$$

$$\widehat{\mathcal{H}}_{mv;a} = \widehat{\mathcal{H}}_{D;a} = \widehat{1} \quad (3.23)$$

$$\widehat{\mathcal{H}}_{so;a} = \widehat{\mathbf{l}} \cdot \widehat{\mathbf{s}} \quad (3.24)$$

Ora che gli operatori sono stati fattorizzati in parte radiale e angolare, risulta conveniente fare lo stesso con l'autoproiettore $\widehat{P}_u(n)$. Infatti, poichè gli autoket imperturbati coincidono con quelli coulombiani((3.1)), è possibile fattorizzarli in ket radiale e ket angolare.

$$|n, l, m_l, 1/2, m_s\rangle_C = |n, l; r\rangle |l, m_l, 1/2, m_s; a\rangle \quad (3.25)$$

Come conseguenza, ricordando la (3.11), l'autoproiettore si può scrivere come:

$$\begin{aligned} \widehat{P}_u(n) &= \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m_l=-l}^l \sum_{m_s=-1/2}^{1/2} |n, l, m_l, 1/2, m_s; u\rangle \langle n, l, m_l, 1/2, m_s; u| \quad (3.26) \\ &= \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m_l=-l}^l \sum_{m_s=-1/2}^{1/2} |n, l; r\rangle |l, m_l, 1/2, m_s; a\rangle \langle n, l; r| \langle l, m_l, 1/2, m_s; a| \\ &= \sum_{l=0}^{n-1} |n, l; r\rangle \langle n, l; r| \left[\sum_{m_l=-l}^l \sum_{m_s=-1/2}^{1/2} |l, m_s, 1/2, m_s; a\rangle \langle l, m_l, 1/2, m_s; a| \right] \\ &= \sum_{l=0}^{n-1} |n, l; r\rangle \langle n, l; r| \widehat{P}(l, 1/2; a) \end{aligned}$$

dove l'operatore $\widehat{P}(l, 1/2; a)$ proietta sull'autospazio $\mathcal{E}(l, 1/2; a)$ generato dai ket $|l, m_l, 1/2, m_s; a\rangle$

$$\widehat{P}(l, 1/2; a) = \sum_{m_l=-l}^l \sum_{m_s=-1/2}^{1/2} |l, m_l, 1/2, m_s; a\rangle \langle l, m_l, 1/2, m_s; a| \quad (3.27)$$

utilizzando le relazioni (3.19) e (3.26), si ha che i termini presenti nel lato destro dell'espressione per l'operatore perturbativo (3.13) hanno la seguente struttura

$$\begin{aligned} & \widehat{P}_u(n) \widehat{\mathcal{H}}_x \widehat{P}_u(n) \quad (3.28) \\ &= \sum_{l'=0}^{n-1} |n, l'; r\rangle \langle n, l'; r| \widehat{P}(l', 1/2; a) \widehat{\mathcal{H}}_{x;r} \widehat{\mathcal{H}}_{x;a} \sum_{l=0}^{n-1} |n, l; r\rangle \langle n, l; r| \widehat{P}(l, 1/2; a) \\ &= \sum_{l'=0}^{n-1} \sum_{l=0}^{n-1} |n, l'; r\rangle \langle n, l'; r| \widehat{\mathcal{H}}_{x;r} |n, l; r\rangle \langle n, l; r| \left[\widehat{P}(l', 1/2; a) \widehat{\mathcal{H}}_{x;a} \widehat{P}(l, 1/2; a) \right] \end{aligned}$$

Attraverso l'utilizzo di un po' di algebra lineare si può mostrare che

$$\left[\widehat{P}(l', 1/2; a) \widehat{\mathcal{H}}_{x;a} \widehat{P}(l, 1/2; a) \right] = \delta_{ll'} \widehat{\mathcal{H}}_{x;a} \widehat{P}(l', 1/2; a) \quad (3.29)$$

Dimostrazione. L'unica hamiltoniana angolare non banale $\widehat{\mathcal{H}}_{so}$ dipende unicamente dagli operatori $\widehat{\mathbf{l}}$ ed $\widehat{\mathbf{s}}$, la cui azione sui ket appartenenti alla base del autospazio $\mathcal{E}(l, 1/2; a)$ rimane interna ad esso.

$$\widehat{l}_0 |l, m_l, 1/2, m_s; a\rangle = |l, m_l, 1/2, m_s; a\rangle \hbar m_l \quad (3.30)$$

$$\widehat{l}_{\pm 1} |l, m_l, 1/2, m_s; a\rangle = |l, m_l, 1/2, m_s; a\rangle \hbar \sqrt{l(l+1) - m_l(m_l \pm 1)} \quad (3.31)$$

$$\widehat{s}_0 |l, m_l, 1/2, m_s; a\rangle = |l, m_l, 1/2, m_s; a\rangle \hbar m_s \quad (3.32)$$

$$\widehat{s}_{\pm 1} |l, m_l, 1/2, m_s; a\rangle = |l, m_l, 1/2, m_s; a\rangle \hbar \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s \pm 1)} \quad (3.33)$$

Di conseguenza, $\widehat{\mathcal{H}}_{x;a} : \mathcal{E}(l, 1/2; a) \rightarrow \mathcal{E}(l, 1/2; a)$, ossia l'autospazio risulta invariante rispetto al fattore angolare dell'Hamiltoniano $\widehat{\mathcal{H}}_{x;a}$. Lo stesso vale per l'operatore $\widehat{P}(l, 1/2; a)$. In particolare, un ket $|a\rangle$ appartenente all'autospazio $\mathcal{E}(l, 1/2; a)$, rimane invariato sotto l'azione dell'autoproiettore.

$$\widehat{P}(l, 1/2; a)|a\rangle = |a\rangle \quad (3.34)$$

Usando tale relazione per riscrivere il ket angolare, si ha che

$$\widehat{\mathcal{H}}_{x;a} |l, m_l, 1/2, m_s; a\rangle = \widehat{\mathcal{H}}_{x;a} \widehat{P}(l, 1/2; a) |l, m_l, 1/2, m_s; a\rangle \quad (3.35)$$

Inoltre, anche $\widehat{\mathcal{H}}_{x;a}|l, m_l, 1/2, m_s; a\rangle$ appartiene all'autospazio $\mathcal{E}(l, 1/2; a)$, perciò si può applicare la relazione (3.34).

$$\widehat{P}(l, 1/2; a)\widehat{\mathcal{H}}_{x;a}|l, m_l, 1/2, m_s; a\rangle = \widehat{\mathcal{H}}_{x;a}|l, m_l, 1/2, m_s; a\rangle \quad (3.36)$$

Dal confronto delle due precedenti relazioni si ha che

$$\widehat{P}(l, 1/2; a)\widehat{\mathcal{H}}_{x;a} = \widehat{\mathcal{H}}_{x;a}\widehat{P}(l, 1/2; a) \quad (3.37)$$

Tale relazione, assieme all'ortonogonalità dei due autospazi $\mathcal{E}(l', 1/2; a)$ e $\mathcal{E}(l, 1/2; a)$, permette di mostrare la relazione (3.29). \square

Ora si può procedere al calcolo esplicito del fattore angolare $\widehat{\mathcal{H}}_{x;a}\widehat{P}(l, 1/2; a)$ presente nell'espressione (3.28).

Tuttavia, conviene prima esprimere $\widehat{P}(l, 1/2; a)$ in funzione degli autoket $|l, 1/2, j, m_j; a\rangle$ degli operatori $\widehat{l}^2, \widehat{s}^2, \widehat{j}^2, \widehat{j}_0$ commutanti con il fattore spin orbita $\widehat{\mathbf{l}} \cdot \widehat{\mathbf{s}}$.

$$\widehat{P}(l, 1/2; a) = \sum_{m_j=-j}^l \sum_{m_s=-1/2}^{1/2} |l, 1/2, j, m_j; a\rangle \langle l, 1/2, j, m_j; a| \quad (3.38)$$

Tale cambiamento risulta lecito in quanto, sulla base del teorema della somma dei momenti angolari, anche i ket $|l, 1/2, j, m_j; a\rangle$ costituiscono una base ortonormale dell'autospazio $\mathcal{E}(l, 1/2; a)$, dove

$$j = |l - 1/2|, l + 1/2; m_j = -j, -j + 1, \dots, j - 1, j.$$

$$\widehat{l}^2 |l, 1/2, j, m_j; a\rangle = |l, 1/2, j, m_j; a\rangle \hbar^2 l(l + 1) \quad (3.39)$$

$$\widehat{s}^2 |l, 1/2, j, m_j; a\rangle = |l, 1/2, j, m_j; a\rangle \hbar^2 s(s + 1) \quad (3.40)$$

$$\widehat{j}^2 |l, 1/2, j, m_j; a\rangle = |l, 1/2, j, m_j; a\rangle \hbar^2 j(j + 1) \quad (3.41)$$

$$\widehat{j}_0 |l, 1/2, j, m_j; a\rangle = |l, 1/2, j, m_j; a\rangle \hbar m_j \quad (3.42)$$

Inoltre, elevando al quadrato la definizione dell'operatore $\widehat{\mathbf{j}} = \widehat{\mathbf{l}} + \widehat{\mathbf{s}}$ si ricava il termine spin-orbita in funzione di operatori per cui sono note le relazioni agli autovalori.

$$\widehat{\mathbf{l}} \cdot \widehat{\mathbf{s}} = \frac{\hbar^2}{2} [\widehat{j}^2 - \widehat{l}^2 - \widehat{s}^2] \quad (3.43)$$

Mettendo assieme alla relazione soprastante la (3.38) e, ricordando le relazioni agli autovallori (3.39)-(3.42), si ottiene l'azione del termine spin-orbita sull'autoproiettore angolare

$$\begin{aligned}
& \widehat{\mathbf{l}} \cdot \widehat{\mathbf{s}} \widehat{P}(l, 1/2; a) \\
&= \frac{1}{2} \left[\widehat{j}^2 - \widehat{l}^2 - \widehat{s}^2 \right] \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} \sum_{m_j=-j}^j |l, 1/2, j, m_j; a\rangle \langle l, 1/2, j, m_j; a| \\
&= \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} \sum_{m_j=-j}^j |l, 1/2, j, m_j; a\rangle \frac{\hbar^2}{2} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \langle l, 1/2, j, m_j; a|
\end{aligned} \tag{3.44}$$

Ora, utilizzando le relazioni (3.44), (3.38) e ricordando come viene fattorizzato l'autoproiettore imperturbato (3.26), si può esplicitare l'operatore perturbativo.

$$\begin{aligned}
& \widehat{P}_u(n) \widehat{W} \widehat{P}_u(n) \\
&= \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} \sum_{m_j=-j}^j |n, l; r\rangle |l, 1/2, j, m_j; a\rangle \\
&\quad \langle n, l; r | \widehat{\mathcal{H}}_{mv;r} | n, l; r\rangle \langle n, l; r | \langle l, 1/2, j, m_j; a | \\
&+ \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} \sum_{m_j=-j}^j |n, l; r\rangle |l, 1/2, j, m_j; a\rangle \langle n, l; r | \widehat{\mathcal{H}}_{so;r} | n, l; r\rangle \\
&\quad \frac{\hbar^2}{2} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \langle n, l; r | \langle l, 1/2, j, m_j; a | \\
&+ \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} \sum_{m_j=-j}^j |n, l; r\rangle |l, 1/2, j, m_j; a\rangle \\
&\quad \langle n, l; r | \widehat{\mathcal{H}}_{D;r} | n, l; r\rangle \langle n, l; r | \langle l, 1/2, j, m_j; a |
\end{aligned} \tag{3.45}$$

Si noti che il cambiamento di base ha interessato unicamente la parte angolare degli autoket imperturbati, lasciando di fatto invariato il fattore radiale $|n, l; r\rangle$. indicando perciò questi nuovi autoket come

$$|n, l, 1/2, j, m_j; u\rangle = |n, l; r\rangle |l, 1/2, j, m_j; a\rangle \tag{3.46}$$

le condizioni di ortonormalità sono verificate

$$\langle n, l, 1/2, j, m_j; u | n, l, 1/2, j, m'_j; u\rangle = \delta_{m'_j m_j} \tag{3.47}$$

Utilizzando la relazione (3.46) è possibile raggruppare gli autoket ed autobra presenti nell'equazione (3.45).

$$\begin{aligned} \widehat{P}_u(n) \widehat{W} \widehat{P}_u(n) &= \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} \sum_{m_j=-j}^j |n, l, 1/2, j, m_j; u\rangle \\ &\left\{ \langle n, l; r \left| \widehat{\mathcal{H}}_{mv;r} \right| n, l; r \rangle + \langle n, l; r \left| \widehat{\mathcal{H}}_{D;r} \right| n, l; r \rangle \right. \\ &\left. + \langle n, l; r \left| \widehat{\mathcal{H}}_{so;r} \right| n, l; r \rangle \frac{\hbar^2}{2} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \right\} \langle n, l, 1/2, j, m_j; u| \end{aligned} \quad (3.48)$$

Sostituendo agli operatori hamiltoniani radiali le loro espressioni esplicite (3.20), (3.21), (3.22) si ha

$$\begin{aligned} \widehat{P}_u(n) \widehat{W} \widehat{P}_u(n) &= \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} \sum_{m_j=-j}^j |n, l, 1/2, j, m_j; u\rangle \\ &\left\{ -\frac{1}{2mc^2} \left\langle n, l; r \left| \left(h_u(n) \widehat{1} + \frac{Ze^2}{\widehat{r}} \right)^2 \right| n, l; r \right\rangle + \frac{\hbar^2 Ze^2}{4m^2 c^2} \left\langle n, l; r \left| \frac{\delta(\widehat{r})}{\widehat{r}^2} \right| n, l; r \right\rangle \right. \\ &\left. + \frac{\hbar^2 Ze^2}{4m^2 c^2} \left\langle n, l; r \left| \frac{1}{\widehat{r}^3} \right| n, l; r \right\rangle \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \right\} \langle n, l, 1/2, j, m_j; u| \end{aligned} \quad (3.49)$$

Si osserva che l'operatore $\widehat{P}_u(n) \widehat{W} \widehat{P}_u(n)$ è diagonale nella base $|n, l, 1/2, j, m_j; u\rangle$ e che la relazione agli autovalori di partenza (3.12) assume la forma

$$\widehat{P}_u(n) \widehat{W} \widehat{P}_u(n) |n, l, 1/2, j, m_j; u\rangle = |n, l, 1/2, j, m_j; u\rangle h(n, l, 1/2, j; 1) \quad (3.50)$$

Dalle equazioni precedenti è perciò chiaro che i numeri quantici utilizzati per etichettare gli autoket perturbati sono n, l, j, m_j , il cui termine all'ordine zero è dato da

$$|n, l, 1/2, j, m_j; 0\rangle = |n, l, 1/2, j, m_j; u\rangle \quad (3.51)$$

e gli autovalori sono

$$h(n, l, 1/2, j) = h_u(n) + h(n, l, 1/2, j; 1) \quad (3.52)$$

dove il contributo di primo ordine $h(n, l, 1/2, j; 1)$ all'autovalore energetico perturbato $h(n, l, 1/2, j)$ è dato da

$$\begin{aligned} h(n, l, 1/2, j; 1) &= -\frac{1}{2mc^2} \left\langle n, l; r \left| \left(h_u(n) \widehat{1} + \frac{Ze^2}{\widehat{r}} \right)^2 \right| n, l; r \right\rangle \\ &+ \frac{\hbar^2 Ze^2}{4m^2 c^2} \left\langle n, l; r \left| \frac{\delta(\widehat{r})}{\widehat{r}^2} \right| n, l; r \right\rangle \\ &+ \frac{\hbar^2 Ze^2}{4m^2 c^2} \left\langle n, l; r \left| \frac{1}{\widehat{r}^3} \right| n, l; r \right\rangle \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \end{aligned} \quad (3.53)$$

3.3 Calcolo dei livelli energetici

Per agevolare il calcolo dei livelli energetici perturbati, conviene dividere il termine correttivo di primo ordine $h(n, l, 1/2, j; 1)$ nei tre contributi dovuti alle correzioni di struttura fine.

$$h(n, l, 1/2, j; 1) = h_{mv}(n, l, 1/2, j; 1) + h_{so}(n, l, 1/2, j; 1) + h_D(n, l, 1/2, j; 1) \quad (3.54)$$

Il termine di variazione della massa relativistica porta una correzione.

$$\begin{aligned} h_{mv}(n, l, 1/2, j; 1) &= -\frac{1}{2mc^2} \left\langle n, l; r \left| h_u(n)^2 \hat{1} + 2h_u(n) \frac{Ze^2}{\hat{r}} + \frac{Z^2 e^4}{\hat{r}^2} \right| n, l; r \right\rangle \quad (3.55) \\ &= -\frac{1}{2mc^2} \left\{ \left[\frac{mc^2 (Z\alpha)^2}{2n^2} \right]^2 - 2Ze^2 \frac{mc^2 (Z\alpha)^2}{2n^2} \frac{Z}{r_B n^2} + (Ze^2)^2 \frac{Z^2}{r_b^2 n^3 (l+1/2)} \right\} \\ &= \frac{1}{2} mc^2 \frac{(Z\alpha)^4}{n^4} \left[\frac{3}{4} - \frac{n}{l+1/2} \right] \end{aligned}$$

Il termine relativo all'interazione spin-orbita si ha nel caso in cui $l \neq 0$ e porta una correzione.

$$\begin{aligned} h_{so}(n, l, 1/2, j; 1) &= \frac{\hbar^2 Ze^2}{4m^2 c^2} \left\langle n, l; r \left| \frac{1}{\hat{r}^3} \right| n, l; r \right\rangle \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \quad (3.56) \\ &= \frac{\hbar^2 Ze^2}{4m^2 c^2} \frac{Z^3}{r_B^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \end{aligned}$$

Tuttavia, per come è stato definito, il numero quantico j può assumere due valori distinti. Di conseguenza, per un dato set di numeri quantici $n, l, 1/2$ con $l \neq 0$, si hanno due fattori angolari differenti.

$$\left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] = \begin{cases} l & \text{se } j = l + 1/2; \\ (-l-1) & \text{se } j = l - 1/2; \end{cases} \quad (3.57)$$

Sostituendo l'espressione dei fattori angolari nella (3.56), si ottengono le espressioni delle correzioni ai livelli energetici causate dall'interazione spin-orbita.

$$h_{so}(n, l, 1/2, j; 1) = \begin{cases} \frac{mc^2 (Z\alpha)^4}{4n^3 (l+1/2)(l+1)} & \text{se } j = l + 1/2; \\ -\frac{mc^2 (Z\alpha)^4}{4n^3 l(l+1/2)} & \text{se } j = l - 1/2; \end{cases} \quad (3.58)$$

Quando invece il numero quantico orbitale $l = 0$, il termine di Darwin apporta una correzione

$$h_D(n, l, 1/2, j; 1) = \frac{\hbar^2 Z e^2}{4m^2 c^2} \left\langle n, l; r \left| \frac{\delta(\hat{r})}{\hat{r}^2} \right| n, l; r \right\rangle = \frac{1}{2} m c^2 \frac{(Z\alpha)^4}{n^3} \quad (3.59)$$

Osservando le espressioni precedenti (3.55), (3.58), (3.59), si nota come la dipendenza del termine spin-orbita dal momento angolare totale j lo renda l'unico in grado di produrre uno sdoppiamento nei livelli energetici. Infatti il termine di Darwin e di correzione della massa si limitano a produrre uno spostamento dei livelli, la cui intensità dipende dai numeri quantici l e n .

Infine, se si considera che $j = 1/2$ per $l = 0$, sostituendo le (3.55), (3.58), (3.59) nella (3.54) è possibile ottenere un'espressione del contributo energetico di struttura fine valido per qualsiasi valore di l .

$$h(n, l, 1/2, j; 1) = -\frac{(Z\alpha)^4}{2n^4} \left[\frac{n}{j + 1/2} - \frac{3}{4} \right] = h_u(n) \left[\frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left(\frac{n}{j + 1/2} - \frac{3}{4} \right) \right] \quad (3.60)$$

L'espressione esplicita dei livelli energetici perturbati si ottiene sostituendo nella (3.52) il termine correttivo di primo ordine con l'espressione precedente.

$$h(n, l, 1/2, j) = h_u(n) \left\{ 1 + \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left[\frac{n}{j + 1/2} - \frac{3}{4} \right] \right\} \quad (3.61)$$

I nuovi livelli energetici non dipendono più unicamente dal numero quantico principale n in quanto si aggiunge la dipendenza esplicita dal numero quantico j , associato al momento angolare totale.

Applicando la teoria delle perturbazioni si è perciò riusciti ad eliminare parzialmente la degenerazione dei livelli energetici in n . Infatti, dalla (3.61) risulta evidente come, fissato il numero quantico principale n , non si abbia più un unico livello energetico ma $n - 1$ livelli, ciascuno con il proprio grado di degenerazione. Utilizzando la notazione (nl_j) , si prendano in esempio le shell atomiche associate ai numeri quantici principali più bassi.

Nel caso in cui $n = 2$, si ha che $l = 0, 1$. Con $l = 0$ si etichetta l'orbitale s , dove $j = 1/2$; con $l = 1$ si etichetta l'orbitale p , dove j può assumere due valori: $j = 1/2, 3/2$. Dalla (3.61) si ottengono i livelli energetici possibili:

$$h(2, 0, 1/2, 1/2) = h(2, 1, 1/2, 1/2) = h_u(2) \left[1 + \frac{5}{16} (Z\alpha)^2 \right] \quad (3.62)$$

$$h(2, 1, 1/2, 3/2) = h_u(2) \left[1 + \frac{1}{16} (Z\alpha)^2 \right] \quad (3.63)$$

Si hanno perciò tre possibili configurazioni, ma solamente due livelli energetici distinti, dal momento che $2s_{1/2}$ e $2p_{1/2}$ sono caratterizzati dai medesimi numeri quantici n e j .

Entrambi i livelli energetici presentano un certo grado di degenerazione, in quanto per un dato numero quantico j si hanno $2j + 1$ autostati energetici, poichè $m_j = -j, -j + 1, \dots, j - 1, j$. Il livello $2p_{3/2}$ contiene 4 autostati energetici, mentre $2s_{1/2}$ e $2p_{1/2}$ ne contengono due a testa, per cui il livello associato ai numeri quantici $(n, j) = (2, 1/2)$ ne conterrà 4. Si può dunque verificare che il numero di autostati energetici relativi al numero quantico principale n sono esattamente $2n^2$, come previsto da Bohr.

Nel caso in cui $n = 3$, si ha che $l = 0, 1, 2$. I casi in cui $l = 0$ e $l = 1$ sono già stati analizzati precedentemente. Con $l = 2$ si etichetta l'orbitale d , dove $j = 3/2, 5/2$. Dalla (3.61) si ottengono i livelli energetici possibili:

$$h(3, 0, 1/2, 1/2) = h(3, 1, 1/2, 1/2) = h_u(3) \left[1 + \frac{1}{4}(Z\alpha)^2 \right] \quad (3.64)$$

$$h(3, 1, 1/2, 3/2) = h(3, 2, 1/2, 3/2) = h_u(3) \left[1 + \frac{1}{12}(Z\alpha)^2 \right] \quad (3.65)$$

$$h(3, 1, 1/2, 5/2) = h_u(3) \left[1 + \frac{1}{36}(Z\alpha)^2 \right] \quad (3.66)$$

In questo caso i livelli energetici degeneri sono $3s_{1/2}$, $3p_{1/2}$ e $3p_{3/2}$, $3d_{3/2}$. Il livello energetico associato ai numeri quantici $(n, j) = (3, 1/2)$ contiene 4 autostati energetici degeneri, quello associato a $(n, j) = (3, 3/2)$ ne contiene 8, infine quello associato a $(n, j) = (3, 5/2)$ ne contiene 6, per un totale di 18 autostati energetici, che coincide con $2n^2|_{n=3}$.

Per concludere, in 3.1, si ha una rappresentazione di come i tre termini perturbativi agiscano sul livello energetico associato a $n = 3$. Si noti come, dopo l'azione delle correzioni, si abbiano tre nuovi livelli energetici distinti.

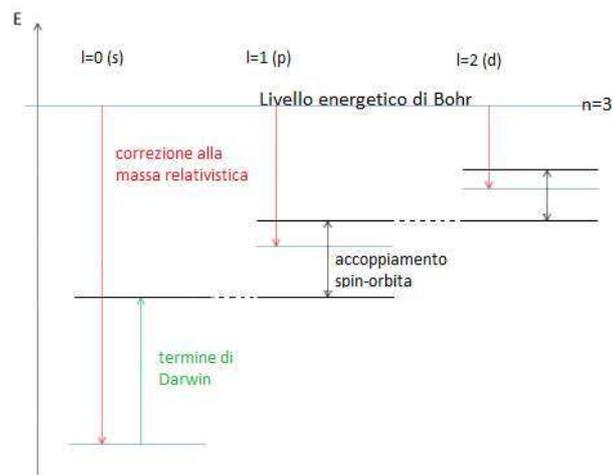


Figura 3.1: Spostamento e sdoppiamento del livello energetico di Bohr $n = 3$, sotto l'azione dei tre termini perturbativi. Le linee nere rappresentano i livelli energetici finali, dopo avere applicato le dovute correzioni. Si noti come l'intensità della correzione dovuta alla variazione della massa relativistica diminuisca col crescere del numero quantico orbitale l . Si osserva inoltre che il termine di Darwin porta il livello $3s_{1/2}$ alla stessa "altezza" di $3p_{1/2}$.

Appendice

A-Calcolo degli integrali angolari utili a ricavare il termine di Darwin

Sia \mathbf{n} un generico vettore con modulo unitario. L'angolo solido totale si potrà esprimere come:

$$\oint d^2n = 4\pi \quad (3.67)$$

Inoltre, si può verificare semplicemente che

$$\oint d^2n \mathbf{n} = \mathbf{0} \quad (3.68)$$

Presi due generici vettori \mathbf{a} e \mathbf{b} , si ha

$$\oint d^2n \mathbf{n} \mathbf{n} \cdot \mathbf{a} \mathbf{b} = \alpha \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \quad (3.69)$$

dove α è un coefficiente adimensionale. Infatti, poichè nel membro a sinistra compare uno scalare lo stesso dovrà accader nel mebro di destra; il termine destro di (3.69) è la forma più generale con cui si può costruie uno scalare lineare utilizzando unicamente i vettori \mathbf{a} e \mathbf{b} .

Per calcolare il cefficiente α si sceglie $\mathbf{a} = \mathbf{b} = \mathbf{k}$, dove \mathbf{k} è un versore di modulo unitario. Poichè sia \mathbf{n} che \mathbf{k} sono vettori a modulo unitario, indicando con ψ è l'angolo compreso tra i due vettori, si avrà che

$$\mathbf{n} \mathbf{n} \cdot \mathbf{a} \mathbf{b} = \alpha \mathbf{k} \cdot \mathbf{k} = (\mathbf{n} \cdot \mathbf{k})^2 = \cos^2 \psi \quad (3.70)$$

Se si sceglie l'asse polare delle coordinate sferiche lungo la direzione di \mathbf{n} si fa coincidere l'angolo azimutale θ con ψ , per cui il calcolo di α risulta immediato.

$$\oint d^2n \mathbf{n} \mathbf{n} \cdot \mathbf{k} \mathbf{k} = \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_{-\pi}^\pi d\phi \cos^2 \theta = \frac{2\pi}{3} [-\cos^3 \theta]_0^\pi = \frac{4\pi}{3} \quad (3.71)$$

Poichè \mathbf{a} e \mathbf{b} sono arbitrari, dalla (3.72) si ha

$$\oint d^2n \mathbf{n} \mathbf{n} = \frac{4\pi}{3} \mathbf{1} \quad (3.72)$$

B-Delta di Dirac in coordinate sferiche

In quanto distribuzione, la delta di dirac è normalizzata, cioè

$$\int d^3x \delta(\mathbf{x}) = 1 \quad (3.73)$$

In coordinate sferiche l'equazione precedente si può dunque riscrivere come

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) \int_0^\infty dr r^2 \delta(r, \theta, \phi) = 1 \quad (3.74)$$

Supponiamo che, nel passaggio in coordinate sferiche, la delta di dirac $\delta(\mathbf{x})$, in quanto dotata di simmetria sferica, si trasformi in una funzione radiale $f(r)$.

$$\delta(\mathbf{x}) = \delta(r, \theta, \phi) = f(r) \quad (3.75)$$

Utilizzando questa espressione per la delta, la (3.74) diviene

$$4\pi \int_0^\infty dr r^2 f(r) = 1 \quad (3.76)$$

Poichè ciò sia possibile, si dovrà avere che

$$f(r) = 2 \frac{\delta(r)}{4\pi r^2} \quad (3.77)$$

dove il fattore 2 compare poichè l'integrazione viene fatta unicamente sui valori positivi della variabile. Infine, ricordando che $|\mathbf{x}| = r$, dalle espressioni (3.75), (3.77), si ottiene

$$\delta(\mathbf{x}) = 2 \frac{\delta(|\mathbf{x}|)}{4\pi |\mathbf{x}|^2} \quad (3.78)$$

Bibliografia

- [1] Jackson J. D. *Classical Electrodynamics (2d ed.)* Wiley
- [2] Landau L. D., Lifshitz E. M. *Fisica Teorica Vol 03 Meccanica Quantistica* Editori riuniti
- [3] Bransden B. H., Joachain C. J. *Physics of atoms and molecules* Longman Scientific and Technical
- [4] Zucchini R. *Quantum Mechanics: Lectures Notes*