

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

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

Correzioni relativistiche negli atomi idrogenoidi e struttura fine

Relatore:
Prof. Roberto Zucchini

Presentata da:
Lorenzo Sani

Anno Accademico 2018/2019

Indice

1	Correzioni all'operatore hamiltoniano	4
1.1	Correzione alla massa relativistica	4
1.2	Correzione spin-orbita	5
1.3	Correzione di Darwin	8
2	Stima delle scale energetiche delle perturbazioni	12
3	Risoluzione del problema con la teoria perturbativa	15
3.1	Implementazione della teoria perturbativa	15
3.2	Applicazione della teoria perturbativa	18

Introduzione

Lo studio approfondito degli spettri atomici di atomi idrogenoidi, ossia dotati di un unico elettrone, è stato all'origine della fisica atomica e ha permesso di verificare sperimentalmente la validità della teoria quantistica e i limiti dei primi modelli atomici. Il fenomeno fisico in questione è l'emissione o l'assorbimento di radiazione elettromagnetica da parte di un gas monoatomico idrogenoide rispettivamente riscaldato o raffreddato. In questo caso, la radiazione elettromagnetica viene emessa o assorbita a frequenze discrete dando origine a spettri a righe.

Bohr fu il primo a proporre un modello teorico quantitativamente in accordo con le prime evidenze sperimentali per spiegare gli spettri a righe di gas monoatomici idrogenoidi; egli propose una semplice teoria atomica semi-classica, che ipotizzava la quantizzazione dei livelli energetici e del momento angolare orbitale. Successivamente, Schroedinger formulò una teoria quantistica più articolata, capace di riprodurre i risultati di Bohr. Schroedinger utilizzò i livelli energetici e le funzioni d'onda dell'elettrone, che sono rispettivamente gli stati stazionari e le autofunzioni dell'operatore hamiltoniano

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

in cui il primo termine rappresenta l'energia cinetica dell'elettrone e il secondo il potenziale coulombiano statico dovuto all'interazione tra la carica elettronica e quella nucleare (viene utilizzato il sistema c.g.s.). Misurazioni più precise evidenziarono che alcune linee spettrali, che esperimenti meno accurati facevano sembrare singole, erano in realtà multipletti di più linee distinte. Questo fenomeno di suddivisione è la cosiddetta struttura fine dell'atomo e non può essere spiegato dalla teoria di Schroedinger senza includere una serie di effetti relativistici quali *variazione relativistica della massa*, *effetto spin-orbita* e *correzione di Darwin*.

Sommerfeld tentò di dare una spiegazione a questo fenomeno utilizzando orbite elettroniche ellittiche e quantizzazione di variabili cicliche nell'hamiltoniana. Così facendo, ottenne un'approssimazione dei livelli energetici dell'ordine di grandezza della costante di struttura fine α , da lui introdotta, ma ignorò il carattere relativistico del problema. La trattazione più rigorosa, comprensiva di un'analisi relativistica, viene fornita dall'equazione di Dirac, che permette il calcolo delle correzioni ai livelli energetici di Schroedinger,

Bohr e Sommerfeld. Un'altra possibile risoluzione del problema è data dall'utilizzo della teoria perturbativa. Questo è un metodo sistematico di approssimazione che permette di calcolare le correzioni di autovalori e autofunzioni dovute a "piccole" perturbazioni, si spiegherà in che senso, per un problema di Schroedinger per il quale si conoscono le soluzioni esatte.

Nonostante la trattazione di Dirac consenta una risoluzione fondamentale e più completa, si è scelto l'approccio perturbativo in quanto ha il vantaggio di essere più semplice e diretto. Inoltre nel caso di atomi leggeri le differenze tra le due previsioni risultano trascurabili.

Nella trattazione di questa tesi, utilizzando la teoria perturbativa indipendente dal tempo degenere, verranno calcolate le correzioni relativistiche dell'ordine perturbativo $\frac{v}{c}$, dove v rappresenta la velocità dell'elettrone e c la velocità della luce nel vuoto.

Capitolo 1

Correzioni all'operatore hamiltoniano

Utilizzando la teoria perturbativa in questo specifico problema si calcolano tre correzioni, ricavate separatamente nelle tre sezioni seguenti, all'operatore hamiltoniano non-relativistico: correzione alla massa relativistica (sez. 1.1) \hat{H}_{mv} , correzione spin-orbita (sez. 1.2) \hat{H}_{so} e correzione di Darwin (sez. 1.3) \hat{H}_D .

1.1 Correzione alla massa relativistica

La prima correzione, che viene presa in esame, riguarda la variazione relativistica della massa dell'elettrone. La velocità di moto dell'elettrone raggiunge circa il 10% della velocità della luce, che implica una variazione in massa sufficientemente importante da dover essere inclusa nella trattazione. L'energia di una particella relativistica di massa m è data da

$$E = mc^2 + K_{rel} , \quad (1.1.1)$$

dove il primo termine rappresenta l'energia a riposo e il secondo l'energia cinetica relativistica della particella. Considerando anche la relazione relativistica energia-impulso

$$m^2c^4 = E^2 - \mathbf{p}^2c^2 , \quad (1.1.2)$$

si può ottenere un'espressione per l'energia cinetica in funzione della massa a riposo della particella e del suo impulso. Infatti utilizzando (1.1.1) e (1.1.2) insieme:

$$\begin{aligned} K_{rel} &= c (m^2c^2 + \mathbf{p}^2)^{1/2} - mc^2 \\ &= mc^2 \left(1 + \frac{\mathbf{p}^2}{m^2c^2} \right)^{1/2} - mc^2 . \end{aligned} \quad (1.1.3)$$

L'equazione (1.1.3) può essere utilizzata, nel limite non relativistico $|\mathbf{p}/mc| \ll 1$, per dare l'espressione approssimata:

$$K_{rel} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{(\mathbf{p}^2)^2}{8m^2c^2} + O\left(mc^2 \left(\frac{|\mathbf{p}|^2}{mc}\right)^3\right), \quad (1.1.4)$$

dove si è fatto uso della nota espansione di Taylor $\sqrt{1+x} = 1 + x/2 - x^2/8 + O(x^3)$. In quest'ultima espressione, il primo termine a secondo membro rappresenta l'usuale energia cinetica classica, mentre il secondo rappresenta il contributo dominante dell'effetto relativistico. L'energia di una particella libera relativistica prende, allora, la forma

$$E \simeq mc^2 + \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{(\mathbf{p}^2)^2}{8m^2c^2}, \quad (1.1.5)$$

in cui si può identificare, nel terzo termine a secondo membro dell'equazione, la correzione alla massa relativistica. Si definisce, infine,

$$\hat{H}_{mv} = -\frac{(\hat{\mathbf{p}}^2)^2}{8m^2c^2} \quad (1.1.6)$$

come l'operatore di correzione all'hamiltoniano non-relativistico dovuto alla variazione relativistica della massa.

1.2 Correzione spin-orbita

Prima di procedere al calcolo di questa correzione è necessario fare alcune considerazioni sui sistemi di riferimento (SdR) rotanti in cinematica relativistica. Si definisce il SdR dove l'elettrone si trova a riposo denotandolo con SdR_{rest} e quello del laboratorio con SdR_{lab} . In questa sezione verrà evidenziato che nel SdR_{rest} l'elettrone risente di un certo campo magnetico dovuto al moto relativo rispetto al nucleo. Sviluppare la teoria sul SdR_{rest} risulta decisamente più problematico al fine della verifica sperimentale. Si presti attenzione al fatto che la velocità relativa \mathbf{v} tra i due sistemi è proprio la velocità istantanea dell'elettrone ed è continuamente variabile con lo scorrere del tempo. Si definisce con \mathbf{s} il momento angolare di spin dell'elettrone nel SdR_{rest} . L'evoluzione temporale di \mathbf{s} è data da

$$\left. \frac{d\mathbf{s}}{dt} \right|_{rest} = -\boldsymbol{\omega}_L \times \mathbf{s}, \quad (1.2.1)$$

dove $\left. \frac{d}{dt} \right|_{rest}$ rappresenta la derivata fatta rispetto al tempo nel SdR_{rest} e $\boldsymbol{\omega}_L$ è la *frequenza di Larmor vettoriale*, la cui espressione dipende dall'accoppiamento dello spin con campi di forza esterni. Nel SdR_{lab} , su cui s'intende sviluppare la dinamica dell'elettrone, l'evoluzione temporale di \mathbf{s} è governata da

$$\left. \frac{d\mathbf{s}}{dt} \right|_{lab} = \left. \frac{d\mathbf{s}}{dt} \right|_{rest} + \boldsymbol{\omega}_T \times \mathbf{s}, \quad (1.2.2)$$

dove $\left. \frac{d}{dt} \right|_{lab}$ rappresenta la derivata fatta rispetto al tempo nel SdR_{lab} e la *velocità angolare di Thomas* $\boldsymbol{\omega}_T$ è la velocità angolare del SdR_{rest} rispetto al SdR_{lab} . Inserendo la (1.2.1) nella (1.2.2) si ottiene

$$\left. \frac{d\mathbf{s}}{dt} \right|_{lab} = (\boldsymbol{\omega}_T - \boldsymbol{\omega}_L) \times \mathbf{s} . \quad (1.2.3)$$

La funzione hamiltoniana che descrive la dinamica dello spin dell'elettrone nel SdR_{lab} è:

$$H_{slab} = (\boldsymbol{\omega}_T - \boldsymbol{\omega}_L) \cdot \mathbf{s} . \quad (1.2.4)$$

Per vedere questo, basta richiamare il fatto che:

$$\left. \frac{d\mathbf{s}}{dt} \right|_{lab} = \{ \mathbf{s}, H_{slab} \}_{slab} , \quad (1.2.5)$$

dove $\{ , \}_{slab}$ sono le *parentesi di Poisson* dello spazio delle fasi dello spin calcolate nel SdR_{lab} , la cui azione sui vettori di spin \mathbf{s} è data da

$$\{ \mathbf{a} \cdot \mathbf{s}, \mathbf{b} \cdot \mathbf{s} \}_{slab} = \mathbf{a} \times \mathbf{b} \cdot \mathbf{s} , \quad (1.2.6)$$

con \mathbf{a} e \mathbf{b} vettori arbitrari.

Dimostrazione. Dalla (1.2.3) si ha

$$\begin{aligned} \{ \mathbf{a} \cdot \mathbf{s}, H_{slab} \}_{slab} &= \{ \mathbf{a} \cdot \mathbf{s}, (\boldsymbol{\omega}_T - \boldsymbol{\omega}_L) \cdot \mathbf{s} \} \\ &= \mathbf{a} \times (\boldsymbol{\omega}_T - \boldsymbol{\omega}_L) \cdot \mathbf{s} = \mathbf{a} \cdot (\boldsymbol{\omega}_T - \boldsymbol{\omega}_L) \times \mathbf{s} = \mathbf{a} \cdot \left. \frac{d\mathbf{s}}{dt} \right|_{lab} , \end{aligned} \quad (1.2.7)$$

che dimostra che la (1.2.5) risulta verificata se l'espressione per H_{slab} è data da (1.2.4).

Per ottenere un'espressione più esplicita per H_{slab} è necessario fornire espressioni più esplicite per $\boldsymbol{\omega}_L$ e $\boldsymbol{\omega}_T$. Si ricorda che una particella generica di carica elettrica e e spin \mathbf{s} possiede un momento magnetico $\boldsymbol{\mu}$ dato da

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{eg\mathbf{s}}{2mc} , \quad (1.2.8)$$

dove g rappresenta il rapporto giromagnetico della particella. Nel SdR_{rest} la dinamica dello spin è governata dall'*equazione di Larmor*

$$\left. \frac{d\mathbf{s}}{dt} \right|_{rest} = \boldsymbol{\mu} \times \mathcal{H}_{rest} , \quad (1.2.9)$$

dove \mathcal{H}_{rest} è il campo magnetico nel SdR_{rest} , percepito dalla particella. Inserendo (1.2.8) in (1.2.9) si ottiene un'espressione che si può scrivere in modo da ottenere (1.2.1) con *frequenza di Larmor vettoriale* data da

$$\boldsymbol{\omega}_L = \frac{eg\mathcal{H}_{rest}}{2mc} . \quad (1.2.10)$$

Utilizzando le *trasformazioni di Lorentz* della relatività ristretta, è possibile ottenere l'espressione di \mathcal{H}_{rest} in funzione del campo magnetico \mathcal{H}_{lab} e del campo elettrico \mathcal{E}_{lab} :

$$\mathcal{H}_{rest} = \mathcal{H}_{lab} - \frac{\mathbf{v}_{lab}}{c} \times \mathcal{E}_{lab} + O\left(\frac{\mathbf{v}_{lab}^2}{c^2}\right) , \quad (1.2.11)$$

dove la velocità v_{lab} relativa tra il SdR_{rest} e il SdR_{lab} . Inserendo (1.2.11) in (1.2.10) si ottiene

$$\boldsymbol{\omega}_L \simeq \frac{eg}{2mc} \left(\mathcal{H}_{lab} - \frac{\mathbf{v}_{lab}}{c} \times \mathcal{E}_{lab} \right) . \quad (1.2.12)$$

La *velocità angolare di Thomas*, che è di natura puramente cinematica, è data da

$$\boldsymbol{\omega}_T = -\frac{1}{2} \frac{\mathbf{v}_{lab} \times \mathbf{a}_{lab}}{c^2} + O\left(\frac{\mathbf{v}_{lab}^2}{c^2}\right) , \quad (1.2.13)$$

dove \mathbf{a}_{lab} è l'accelerazione dell'elettrone rispetto al SdR_{lab} . \mathbf{a}_{lab} è dovuta alla *forza di Lorentz* e in termini di \mathcal{E}_{lab} e \mathcal{H}_{lab} ha espressione:

$$\mathbf{a}_{lab} = \frac{e}{m} \left(\mathcal{E}_{lab} + \frac{\mathbf{v}_{lab}}{c} \times \mathcal{H}_{lab} \right) . \quad (1.2.14)$$

Sostituendo (1.2.14) in (1.2.13) si ottiene un'espressione più esplicita per la *velocità angolare di Thomas* in termini di \mathbf{v}_{lab} e \mathcal{E}_{lab} :

$$\boldsymbol{\omega}_T \simeq -\frac{e}{2mc} \frac{\mathbf{v}_{lab}}{c} \times \mathcal{E}_{lab} , \quad (1.2.15)$$

dove vengono trascurati i contributi del campo magnetico dell'ordine di $O(\frac{\mathbf{v}_{lab}^2}{c^2})$. Inserendo ora (1.2.12) e (1.2.15) in (1.2.4), si ottiene l'espressione esplicita dell'hamiltoniana che descrive la dinamica dello spin in termini dei campi \mathcal{E}_{lab} e \mathcal{H}_{lab} :

$$H_{slab} = \frac{e}{2mc} \left(-g\mathcal{H}_{lab} + (g-1) \frac{\mathbf{v}_{lab}}{c} \times \mathcal{E}_{lab} \right) \cdot \mathbf{s} . \quad (1.2.16)$$

Uno ione idrogenoide, con numero atomico Z , possiede un solo elettrone di carica elettrica $-e$, perciò si ha $\mathbf{v}_{lab} = \mathbf{v}$,

$$\mathcal{E}_{lab} = Ze \frac{\mathbf{x}}{|\mathbf{x}|^3} , \quad (1.2.17)$$

$$\mathcal{H}_{lab} = 0 \quad (1.2.18)$$

e $g \simeq 2$. Ponendo queste espressioni all'interno di (1.2.16) si ottiene

$$H_{slab} \simeq H_{so} = -\frac{Ze^2}{2mc^2|\mathbf{x}|^3} \mathbf{v} \times \mathbf{x} \cdot \mathbf{s} = \frac{Ze^2}{2m^2c^2|\mathbf{x}|^3} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}, \quad (1.2.19)$$

dove $\mathbf{l} = m\mathbf{x} \times \mathbf{v}$ è il momento angolare orbitale. Essendo presente nell'espressione (1.2.19) il prodotto $\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$, H_{slab} rappresenta proprio l'accoppiamento spin-orbita. L'inclusione del prodotto $\boldsymbol{\omega}_T \times \mathbf{s}$, chiamato *termine di Thomas*, in (1.2.2) produce un effetto che prende il nome di *precessione di Thomas*. È da notare che ignorare questo effetto avrebbe portato, nell'addendo di destra tra le parentesi di (1.2.16), ad avere un fattore $g \simeq 2$ invece che $g - 1 \simeq 1$, cioè un risultato doppio rispetto a quello correttamente calcolato.

Includere nella trattazione l'*interazione spin-orbita* dell'elettrone in meccanica quantistica si riduce ad aggiungere all'operatore hamiltoniano non-relativistico il termine

$$\hat{H}_{so} = \frac{Ze^2}{2m^2c^2} \frac{1}{|\hat{\mathbf{q}}|^3} \hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}}. \quad (1.2.20)$$

1.3 Correzione di Darwin

Gli elettroni, per l'elettrodinamica classica, sono considerati oggetti puntiformi, ma questo non implica il fatto che sia possibile localizzarli in un punto preciso dello spazio. Infatti non vi è alcuna evidenza sperimentale che possa giustificarne la localizzabilità in un punto. Questa particolare proprietà si attribuisce allo *zitterbewegung*: oscillazioni quantistiche attorno alla posizione media. La teoria quantistica dei campi è in grado di spiegare in modo esauriente questo fenomeno. Fluttuazioni quantistiche in energia di un elettrone portano alla produzione di una serie di coppie virtuali elettrone-positrone con una certa vita media $\Delta t \sim \hbar/\Delta E \sim \hbar/mc^2$, a cui è permesso percorrere una distanza massima $\Delta x \sim c\Delta t \sim \hbar/mc = \lambda_C$, dove λ_C è la *lunghezza d'onda di Compton*. Questo significa che l'elettrone non può essere localizzato in una sfera di raggio minore di $r_c = \lambda_C$. Questo porta in modo inevitabile a produrre un termine correttivo per il potenziale coulombiano.

Con questa premessa si definisce l'energia potenziale efficace $U_{eff}(\mathbf{x})$ al punto \mathbf{x} di un elettrone come la media su tutte le deviazioni:

$$U_{eff}(\mathbf{x}) = \langle U_C(\mathbf{x} + \boldsymbol{\xi}) \rangle, \quad (1.3.1)$$

dove $U_C(\mathbf{x})$ rappresenta l'usuale energia potenziale coulombiana calcolata nel punto \mathbf{x} e $\boldsymbol{\xi}$ è la deviazione dalla posizione \mathbf{x} nelle regione sferica di raggio r_c . Evidenze sperimentali giustificano l'assunzione che gli elettroni siano oggetti isotropi, quindi si può assumere che la distribuzione della variabile $\boldsymbol{\xi}$ sia anch'essa isotropa, cioè a simmetria sferica.

Sotto questa ipotesi è possibile sviluppare U_{eff} fino all'ordine $O(r_c^2)$:

$$U_{eff}(\mathbf{x}) = U_C(\mathbf{x}) + \frac{\gamma r_c^2}{8} \nabla^2 U_C(\mathbf{x}) + O(r_c^3) , \quad (1.3.2)$$

dove γ è un fattore numerico di ordine 1, che può essere calcolato solamente essendo in possesso di un modello della non localizzabilità dell'elettrone.

Dimostrazione. Viene divisa la dimostrazione in passaggi per chiarezza.

Parte 1. spandendo in serie di Taylor $U_C(\mathbf{x} + \boldsymbol{\xi})$ nel punto \mathbf{x} si ottiene

$$U_C(\mathbf{x} + \boldsymbol{\xi}) = U_C(\mathbf{x}) + \boldsymbol{\xi} \cdot \nabla U_C(\mathbf{x}) + \frac{1}{2} \boldsymbol{\xi} \boldsymbol{\xi} \cdot \cdot \nabla \nabla U_C(\mathbf{x}) + O(|\boldsymbol{\xi}|^3) . \quad (1.3.3)$$

Utilizzando la (1.3.1) si può scrivere:

$$U_{eff}(\mathbf{x}) = \langle 1 \rangle U_C(\mathbf{x}) + \langle \boldsymbol{\xi} \rangle \cdot \nabla U_C(\mathbf{x}) + \frac{1}{2} \langle \boldsymbol{\xi} \boldsymbol{\xi} \rangle \cdot \cdot \nabla \nabla U_C(\mathbf{x}) + O(r_c^3) . \quad (1.3.4)$$

Parte 2. Avendo assunto l'isotropia della distribuzione di $\boldsymbol{\xi}$, ecco che

$$\langle 1 \rangle = 1 , \quad (1.3.5a)$$

$$\langle \boldsymbol{\xi} \rangle = \mathbf{0} , \quad (1.3.5b)$$

$$\langle \boldsymbol{\xi} \boldsymbol{\xi} \rangle = (\gamma r_c^3 / 4) \mathbf{1} , \quad (1.3.5c)$$

dove γ è una costante adimensionale di ordine 1, come verrà dimostrato. Sia \mathbf{n} un vettore unitario variabile. Ovviamente, essendo l'intero angolo solido di 4π , si ha che

$$\oint d^2 n = 4\pi , \quad (1.3.6)$$

dove con $d^2 n$ s'intende l'elemento infinitesimo della superficie sferica della sfera $|\mathbf{n}| = 1$. Preso un qualsiasi vettore \mathbf{a} non nullo, vale inoltre

$$\oint d^2 n \mathbf{n} \cdot \mathbf{a} = 0 . \quad (1.3.7)$$

Infatti, questo integrale è uno scalare, risulta esprimibile solo in termini di \mathbf{a} e non esistono scalari diversi da zero che possano essere costruiti solamente con \mathbf{a} . Essendo \mathbf{a} un vettore arbitrario, (1.3.7) implica che

$$\oint d^2 n \mathbf{n} = \mathbf{0} . \quad (1.3.8)$$

Qualunque coppia di vettori \mathbf{a} , \mathbf{b} si ha

$$\oint d^2n \mathbf{n}\mathbf{n} \cdot \cdot \mathbf{a}\mathbf{b} = \alpha \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} , \quad (1.3.9)$$

dove α è un fattore numerico. Infatti, quest'integrale è uno scalare, è esprimibile solo in termini di \mathbf{a} e \mathbf{b} e lo scalare generico che può essere costruito con \mathbf{a} e \mathbf{b} è esattamente quello nella forma sopra. Il coefficiente α può essere calcolato come segue. Sia \mathbf{k} un vettore unitario, scelto come asse polare, allora

$$\oint d^2n \mathbf{n}\mathbf{n} \cdot \cdot \mathbf{k}\mathbf{k} = \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \int_{-\pi}^\pi d\varphi \cos^2 \vartheta = \frac{2\pi}{3} [-\cos^3 \vartheta]_0^\pi = \frac{4\pi}{3} , \quad (1.3.10)$$

così risulta $\alpha = 4\pi/3$. Dato che i vettori \mathbf{a} , \mathbf{b} sono arbitrari, (1.3.10) implica

$$\oint d^2n \mathbf{n}\mathbf{n} = \frac{4\pi}{3} \mathbf{1} . \quad (1.3.11)$$

La distribuzione $\rho(\boldsymbol{\xi})$, data l'isotropia, risulta dipendere solo dal modulo $|\boldsymbol{\xi}|$, quindi $\rho(\boldsymbol{\xi}) = r(|\boldsymbol{\xi}|)$. Avendo $|\boldsymbol{\xi}| \leq r_c$, è ovvio vhe $r(|\boldsymbol{\xi}|) \simeq 0$ per $|\boldsymbol{\xi}| \gg r_c$. Scrivendo, ora, $\boldsymbol{\xi} = \xi \mathbf{n}$, dove $\xi = |\boldsymbol{\xi}|$ e $\mathbf{n} = \boldsymbol{\xi}_1$, per ogni funzione $f(\boldsymbol{\xi})$, si ha

$$\langle f(\boldsymbol{\xi}) \rangle = \oint d^2n \int_0^\infty d\xi \xi^2 r(|\boldsymbol{\xi}|) f(\xi \mathbf{n}) . \quad (1.3.12)$$

La distribuzione è necessariamente normalizzata, per cui

$$\langle 1 \rangle = \oint d^2n \int_0^\infty d\xi \xi^2 r(|\boldsymbol{\xi}|) = 1 , \quad (1.3.13)$$

che implica (1.3.5a). Da (1.3.8), si ottiene

$$\langle \boldsymbol{\xi} \rangle = \oint d^2n \mathbf{n} \int_0^\infty d\xi \xi^3 r(|\boldsymbol{\xi}|) = \mathbf{0} , \quad (1.3.14)$$

dimostrando (1.3.5b). Si può pensare a quest'ultimo risultato come l'annullamento a due a due delle deviazioni per ogni direzione. Infine, da (1.3.11), si ricava

$$\langle \boldsymbol{\xi}\boldsymbol{\xi} \rangle = \oint d^2n \mathbf{n}\mathbf{n} \int_0^\infty d\xi \xi^4 r(|\boldsymbol{\xi}|) = \frac{\gamma r_c^2}{4} \mathbf{1} , \quad (1.3.15)$$

dove γ è la costante adimensionale

$$\gamma = \frac{16\pi}{3r_c^2} \int_0^\infty d\xi \xi^4 r(|\boldsymbol{\xi}|) , \quad (1.3.16)$$

che dimostra (1.3.5c).

Parte 3. Inserendo (1.3.5a)-(1.3.5c) in (1.3.4), si ottiene

$$U_{eff}(\mathbf{x}) = U_C(\mathbf{x}) + \frac{\gamma r_c^2}{8} \mathbf{1} \cdot \nabla \nabla U_C(\mathbf{x}) + O(r_c^3). \quad (1.3.17)$$

Essendo $\mathbf{1} \cdot \nabla \nabla = \nabla^2$, segue (1.3.2).

L'elettrone di un atomo idrogenoide ha energia potenziale coulombiana data da

$$U_C(\mathbf{x}) = -\frac{Ze^2}{|\mathbf{x}|}. \quad (1.3.18)$$

Poichè $\nabla^2(1/|\mathbf{x}|) = -4\pi\delta(\mathbf{x})$, risulta

$$\nabla^2 U_C(\mathbf{x}) = -Ze^2 \nabla^2 \frac{1}{|\mathbf{x}|} = 4\pi Ze^2 \delta(\mathbf{x}). \quad (1.3.19)$$

Utilizzando la relazione (1.3.17), si trova

$$U_{eff}(\mathbf{x}) = U_C(\mathbf{x}) + \gamma \frac{\pi r_c^2 Ze^2}{2} \delta(\mathbf{x}) + O(r_c^3). \quad (1.3.20)$$

Dall'analisi appena fatta, ci si aspetta che in un atomo idrogenoide l'energia potenziale efficace, avvertita dall'elettrone, sia della forma di (1.3.20), a causa della nuvola di particelle virtuali attorno all'elettrone stesso, dove $r_c = \lambda_c$ e \mathbf{x} viene sostituito dall'operatore posizione $\hat{\mathbf{q}}$. Con questo livello di approfondimento non è possibile calcolare il valore della costante γ , infatti sarebbe necessaria la teoria quantistica avanzata, che dà $\gamma = 1$. Si trova infine

$$\hat{H}_D = \frac{\pi \hbar^2 Ze^2}{2m^2 c^2} \delta(\hat{\mathbf{q}}). \quad (1.3.21)$$

Questo contributo viene chiamato *termine di Darwin*.

Capitolo 2

Stima delle scale energetiche delle perturbazioni

Prima di procedere con il calcolo dei termini correttivi all'hamiltoniana imperturbata, utilizzando la teoria perturbativa, è necessario stimare l'ordine di grandezza di ogni contributo, come richiesto dalla teoria stessa. Un hamiltoniana imperturbata \hat{H}_u è caratterizzata, in generale, da due scale energetiche. La prima, \overline{H}_u , indica l'ordine di grandezza degli autovalori dell'energia imperturbati. La seconda, $\overline{\Delta H}_u$, esprime l'ordine di grandezza della differenza tra due livelli energetici consecutivi. Una certa perturbazione, \widehat{W} , è caratterizzata da una scala energetica \overline{W} . Affinché \widehat{W} possa essere considerata una perturbazione “piccola” di \hat{H}_u è necessario che

$$\overline{H}_u \gg \overline{W} , \tag{2.1a}$$

$$\overline{\Delta H}_u \gg \overline{W} . \tag{2.1b}$$

Quando entrambe queste condizioni risultano verificate allora è giustificato l'utilizzo della teoria perturbativa.

La scala energetica \overline{H}_{mv} , che caratterizza il termine di variazione relativistica della massa si può calcolare come segue. Dalla (1.1.6) si evince che l'energia della variazione di massa, H_{mv} , è legata all'energia cinetica dell'elettrone, $p^2/2m$, da $H_{mv} \sim (p^2/2m)^2/mc^2$. Per un atomo idrogenoide l'energia di Bohr risulta $p^2/2m \sim mc^2(Z\alpha)^2$, dove $\alpha = e^2/\hbar c \sim 1/137.06$ è la *costante di struttura fine*. Quindi,

$$\overline{H}_{mv} \sim mc^2(Z\alpha)^4 . \tag{2.2}$$

La scala energetica \overline{H}_{so} , caratterizzante l'accoppiamento spin-orbita, si può stimare come segue. Dalla (1.2.20), l'energia di accoppiamento spin-orbita è approssimativamente $H_{so} = (Ze^2/m^2c^2)ls/r^3$, dove con l e s vengono indicati rispettivamente i moduli di \mathbf{l} e di \mathbf{s} . In questo caso, $r \sim r_B/Z$, con r_B raggio di Bohr. Allora,

$\overline{H}_{so} \sim Z^4 e^2 \hbar^2 / m^2 c^2 r_B^3 = mc^2 Z^4 (e^2 / \hbar c) (\hbar / m c r_B)^3$. Si richiama il fatto che la *lunghezza d'onda di Compton* $\lambda_C = \hbar / mc$ e che la *costante di struttura fine* $\alpha = e^2 / \hbar c$; di conseguenza il *raggio di Bohr* $r_B = \hbar^2 / m e^2 = \lambda_C / \alpha$. Infine si ha

$$\overline{H}_{so} \sim mc^2 (Z\alpha)^4 . \quad (2.3)$$

La stima della scala energetica \overline{H}_D caratterizzante il termine di Darwin risulta essere più delicata, a causa della presenza della delta di Dirac. Dalla (1.3.21) l'energia di Darwin può essere stimata come $H_D \sim (Z\hbar^2 e^2 / m^2 c^2) |\phi(\mathbf{0})|^2$, dove ϕ è la funzione d'onda appropriata dell'elettrone. Questa stima risulta diversa da zero solo per stati con $l = 0$, perché per stati con $l > 0$ la funzione d'onda dell'elettrone svanisce nell'origine. Per gli stati non banali si ha $\phi(\mathbf{0}) \sim (Z/r_B)^{3/2}$. Quindi, $H_D \sim Z^4 e^2 \hbar^2 / m^2 c^2 r_B^3$, avendo $\phi(\mathbf{0}) \sim (Z/r_B)^{3/2}$, e $H_D \sim H_{so}$. Ricordando i calcoli del paragrafo precedente, si ha

$$\overline{H}_D \sim mc^2 (Z\alpha)^4 . \quad (2.4)$$

Dalle (2.2)-(2.4), risulta che le scale energetiche dei termini variazione relativistica della massa, accoppiamento spin-orbita e Darwin soddisfano

$$\overline{H}_{mv} \sim \overline{H}_{so} \sim \overline{H}_D \sim mc^2 (Z\alpha)^4 . \quad (2.5)$$

Quindi, è fisicamente legittimo definire l'*hamiltoniana di struttura fine* come

$$\widehat{H}_{fs} = \widehat{H}_{mv} + \widehat{H}_{so} + \widehat{H}_D , \quad (2.6)$$

dove vengono incorporati tutti i termini considerati. L'hamiltoniana completa di un atomo idrogenoide, comprendente hamiltoniana imperturbata e l'*hamiltoniana di struttura fine*, è quindi

$$\widehat{H} = \widehat{H}_C + \widehat{H}_{fs} . \quad (2.7)$$

Per quanto si è visto in precedenza nella stima di \overline{H}_{mv} , l'energia cinetica di un atomo idrogenoide è $mv^2/2 \sim mc^2 (Z\alpha)^2$. Generalmente atomi con un solo elettrone sono leggeri, per cui $Z\alpha \ll 1$, o anche $Z \ll 1/\alpha \sim 137.06$. Questo comporta che $mv^2/2 \ll mc^2$, ovvero si sta lavorando in un regime non relativistico, in cui l'*hamiltoniana di struttura fine* $\widehat{H}_{fs} \sim mc^2 (Z\alpha)^4$ risulta una piccola perturbazione del termine coulombiano \widehat{H}_C . Per rafforzare quest'ultimo assunto, si può notare che i termini correttivi in (1.1.6), (1.2.18) e (1.3.21) tendono ad annullarsi come la quantità $1/c^2$ per $c \rightarrow \infty$ e possono essere considerati effetti relativistici. Per atomi leggeri, l'operatore hamiltoniano assume, allora, la seguente forma

$$\widehat{H} = \widehat{H}_u + \widehat{W} . \quad (2.8)$$

In (2.8) l'operatore hamiltoniano imperturbato \widehat{H}_u è dato dal termine di Coulomb \widehat{H}_c , di cui si conoscono sia le autofunzioni sia le scale e i gap energetici

$$\overline{H}_u \sim \Delta \overline{H}_u \sim mc^2 (Z\alpha)^2 , \quad (2.9)$$

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

$$\overline{W} \sim mc^2(Z\alpha)^4. \quad (2.10)$$

Dal confronto tra le scale energetiche, formalmente (2.1a) e (2.1b), risulta chiaro che $\overline{H}_u \sim \overline{\Delta H}_u \sim mc^2(Z\alpha)^2 \gg \overline{W} \sim mc^2(Z\alpha)^4$, per via del fatto che $Z\alpha \ll 1$. Vengono, quindi, soddisfatte le richieste per l'applicazione della teoria perturbativa.

Capitolo 3

Risoluzione del problema con la teoria perturbativa

In questo capitolo viene utilizzata la teoria perturbativa per risolvere il problema in esame, scelta già discussa nell'introduzione. I presupposti necessari per risolvere il problema per mezzo della teoria perturbativa sono evidenziati nei capitoli precedenti. Si procederà quindi solamente nell'implementazione e nell'applicazione con i dovuti calcoli.

3.1 Implementazione della teoria perturbativa

Quando si desidera implementare l'algoritmo perturbativo, è necessario iniziare con la risoluzione del problema di Schroedinger imperturbato. In questo caso specifico si tratta di trovare le soluzioni del problema familiare dello ione idrogenoide, che sono note e già disponibili.

Una base ortonormale di autoket dell'hamiltoniana imperturbata \hat{H}_u è la base ortonormale standard $|n, l, m_l, 1/2, m_s\rangle_C$ di autoket simultanei dell'operatore hamiltoniano di Coulomb \hat{H}_C , del quadrato \hat{l}^2 e della 0-ima componente¹ \hat{l}_0 del momento orbitale e del quadrato \hat{s}^2 e della 0-ima componente \hat{s}_0 del momento angolare di spin. Si può subito notare che l'operatore hamiltoniano di Coulomb è uno scalare² rispetto ai momenti angolare orbitale \hat{l} e di spin \hat{s} . Quindi è opportuno scegliere come set completo di operatori autoaggiunti commutanti quello che comprende \hat{l}^2 , \hat{l}_0 , \hat{s}^2 , \hat{s}_0 e \hat{H}_C stesso. Questa base di autoket, associata all'insieme completo di operatori autoaggiunti commutanti scritti

¹Viene, qui, utilizzata la base sferica orientata e_α , per cui la 0-ima componente risulta uguale alla terza componente nella base cartesiana e_i : $\hat{l}_0 = \hat{l}_3$ e $\hat{l}_{\pm 1} = \hat{l}_1 \pm i\hat{l}_2$.

²In meccanica quantistica, un certo operatore (scalare) \hat{A} è chiamato "uno scalare" rispetto all'operatore di momento angolare orbitale \hat{l} se commuta con ogni sua componente. Per cui vale $[\hat{l}_i, \hat{A}] = 0$ per $i = 0, \pm 1$. Questa definizione vale analogamente per i momenti \hat{s} e \hat{j} .

sopra, è quindi una *rappresentazione di Heisenberg*³. Inoltre, è etichettata dal numero quantico principale $n = 1, 2, 3, \dots$, numero quantico orbitale $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$, numero quantico magnetico $m_l = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$ e numero quantico della proiezione dello spin $m_s = \pm 1/2$. Viene ignorata la parte continua dello spettro in quanto non contribuisce alle energie qui considerate. Quindi

$$|n, l, m_l, 1/2, m_s; u\rangle = |n, l, m_l, 1/2, m_s\rangle_C . \quad (3.1.1)$$

L'equazione agli autovalori imperturbata assume la forma

$$\widehat{H}_u |n, l, m_l, 1/2, m_s; u\rangle = |n, l, m_l, 1/2, m_s; u\rangle h(n; u) , \quad (3.1.2)$$

dove l'autovalore imperturbato dell'energia $h(n; u)$ è l' n -esimo livello di Bohr

$$h(n; u) = -\frac{mc^2(Z\alpha)^2}{2n^2} . \quad (3.1.3)$$

Si posso scrivere le seguenti relazioni agli autovalori

$$\widehat{l}^2 |n, l, m_l, 1/2, m_s; u\rangle = |n, l, m_l, 1/2, m_s; u\rangle \hbar^2 l(l + 1) , \quad (3.1.4a)$$

$$\widehat{l}_0 |n, l, m_l, 1/2, m_s; u\rangle = |n, l, m_l, 1/2, m_s; u\rangle \hbar m_l , \quad (3.1.4b)$$

$$\widehat{s}^2 |n, l, m_l, 1/2, m_s; u\rangle = |n, l, m_l, 1/2, m_s; u\rangle 3\hbar^2/4 , \quad (3.1.4c)$$

$$\widehat{s}_0 |n, l, m_l, 1/2, m_s; u\rangle = |n, l, m_l, 1/2, m_s; u\rangle \hbar m_s . \quad (3.1.4d)$$

Le relazioni di ortonormalità e completezza per gli autoket $|n, l, m_l, 1/2, m_s; u\rangle$ sono

$$\langle n', l', m_l', 1/2, m_s'; u | n, l, m_l, 1/2, m_s; u \rangle = \delta_{n',n} \delta_{l',l} \delta_{m_l',m_l} \delta_{m_s',m_s} , \quad (3.1.5a)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m_l=-l}^l \sum_{m_s=-1/2}^{1/2} |n, l, m_l, 1/2, m_s; u\rangle \langle n, l, m_l, 1/2, m_s; u| = \widehat{1} . \quad (3.1.5b)$$

Gli autovalori dell'energia sono dati da (3.1.3). La degenerazione di $h(n; u)$ è data da $2n^2$, dove il fattore 2 è dovuto alla degenerazione nella proiezione dello spin. Da qui segue che è necessaria la teoria perturbativa indipendente dal tempo degenerare.

È ora necessario definire un set completo di operatori autoaggiunti commutanti, in modo da determinare gli autoket associati agli autovalori perturbati più opportuni. L'hamiltoniana completa $\widehat{H} = \widehat{H}_C + \widehat{H}_{fs}$ non è uno scalare nè per \widehat{l} , nè per \widehat{s} , ma lo è per il momento angolare totale dell'elettrone $\widehat{j} = \widehat{l} + \widehat{s}$. La causa di ciò è la presenza del prodotto $\widehat{l} \cdot \widehat{s}$ nel termine di spin-orbita \widehat{H}_{so} all'interno dell'*hamiltoniana di struttura fine* \widehat{H}_{fs} . Infatti questo non commuta con \widehat{l} o \widehat{s} , ma proprio con \widehat{j} . L'insieme completo di operatori autoaggiunti commutanti con \widehat{H} può essere scelto cosicchè comprenda \widehat{l}^2 , \widehat{s}^2 , \widehat{j}^2 , \widehat{j}_0 e \widehat{H} stesso.

³Quando viene aggiunto all'operatore hamiltoniano un insieme (anche vuoto) di operatori autoaggiunti in modo tale da generare un insieme completo di operatori autoaggiunti commutanti, l'unica base ortonormale associata, a meno di una scelta di fase, viene chiamata *rappresentazione di Heisenberg*.

Dimostrazione. Si pone l'attenzione sul fatto che $\widehat{\mathbf{q}}, \widehat{\mathbf{p}}, \widehat{\mathbf{l}}, \widehat{\mathbf{s}}$ sono tutti operatori vettoriali rispetto a $\widehat{\mathbf{j}}$, inoltre $\widehat{\mathbf{q}}^2, \widehat{\mathbf{p}}^2, \widehat{\mathbf{l}}^2, \widehat{\mathbf{s}}^2$ e $\widehat{\mathbf{l}} \cdot \widehat{\mathbf{s}}$ sono operatori scalari rispetto a $\widehat{\mathbf{j}}$. Ora, dato che \widehat{H} è esprimibile come una funzione di $\widehat{\mathbf{q}}^2, \widehat{\mathbf{p}}^2$ e $\widehat{\mathbf{l}} \cdot \widehat{\mathbf{s}}$, \widehat{H} è necessariamente un operatore scalare di $\widehat{\mathbf{j}}$, inoltre commuta con $\widehat{\mathbf{l}}^2$ e $\widehat{\mathbf{s}}^2$.

Si ricordano, infatti, le regole di commutazione standard per il momento angolare totale

$$\left[\widehat{j}_i, \widehat{l}_j \right] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \widehat{l}_k, \quad (3.1.6a)$$

$$\left[\widehat{j}_i, \widehat{s}_j \right] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \widehat{s}_k. \quad (3.1.6b)$$

Di conseguenza

$$\begin{aligned} \left[\widehat{j}_i, \widehat{\mathbf{l}} \cdot \widehat{\mathbf{s}} \right] &= \left[\widehat{j}_i, \sum_{m=1}^3 \widehat{l}_m \widehat{s}_m \right] = \sum_{m=1}^3 \left[\widehat{j}_i, \widehat{l}_m \widehat{s}_m \right] \\ &= \sum_{m=1}^3 \left\{ \left[\widehat{j}_i, \widehat{l}_m \right] \widehat{s}_m + \widehat{l}_m \left[\widehat{j}_i, \widehat{s}_m \right] \right\} \\ &= i\hbar \sum_{m=1}^3 \left\{ \sum_{k=1}^3 \epsilon_{imk} \widehat{l}_k \widehat{s}_m + \widehat{l}_m \sum_{k=1}^3 \epsilon_{imk} \widehat{s}_k \right\} \\ &= i\hbar \sum_{m=1}^3 \sum_{k=1}^3 \left\{ \epsilon_{imk} \widehat{l}_k \widehat{s}_m + \epsilon_{imk} \widehat{l}_m \widehat{s}_k \right\} = 0. \end{aligned} \quad (3.1.7)$$

Si nota, inoltre, che $\delta(\widehat{\mathbf{q}})$, presente nel termine di Darwin \widehat{H}_D , è indipendente da $\widehat{\mathbf{s}}$. Inoltre commuta con $\widehat{\mathbf{l}}$ come provato:

$$\left[\widehat{\mathbf{l}}, \delta(\widehat{\mathbf{q}}) \right] = \left[\widehat{\mathbf{q}} \times \widehat{\mathbf{p}}, \delta(\widehat{\mathbf{q}}) \right] = \widehat{\mathbf{q}} \times \left[\widehat{\mathbf{p}}, \delta(\widehat{\mathbf{q}}) \right] = -i\hbar \widehat{\mathbf{q}} \times (\nabla \delta)(\widehat{\mathbf{q}}) = 0. \quad (3.1.8)$$

L'ultimo passaggio è giustificato da

$$\begin{aligned} \int d^3x \mathbf{x} \times (\nabla \delta(\mathbf{x})) f(\mathbf{x}) &= \int d^3x \nabla \times (f(\mathbf{x}) \mathbf{x}) \delta(\mathbf{x}) \\ &= \int d^3x \{ \nabla f(\mathbf{x}) \times \mathbf{x} + f(\mathbf{x}) \nabla \times \mathbf{x} \} \delta(\mathbf{x}) = 0, \end{aligned} \quad (3.1.9)$$

dove f è una funzione di prova.

La base ortonormale di autoket $|n, l, j, 1/2, m_j\rangle$, associata al set completo di operatori autoaggiunti commutanti composto da \widehat{H} , \widehat{l}^2 , \widehat{s}^2 , \widehat{j}^2 , \widehat{j}_0 , è una *rappresentazione di Heisenberg*. Inoltre è etichettata dal numero quantico principale $n = 0, 1, \dots$, numero quantico orbitale $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$, numero quantico di momento angolare totale $j = -|l+1/2|, |l+1/2|+1, \dots, l+1/2$ e numero quantico della proiezione del momento angolare totale $m_j = -l, -l+1, \dots, l-1, l$. Seguono le relazioni agli autovalori

$$\widehat{l}^2|n, l, j, 1/2, m_j\rangle = |n, l, j, 1/2, m_j\rangle \hbar^2 l(l+1) , \quad (3.1.10a)$$

$$\widehat{j}^2|n, l, j, 1/2, m_j\rangle = |n, l, j, 1/2, m_j\rangle \hbar^2 j(j+1) , \quad (3.1.10b)$$

$$\widehat{s}^2|n, l, j, 1/2, m_j\rangle = |n, l, j, 1/2, m_j\rangle 3\hbar^2/4 , \quad (3.1.10c)$$

$$\widehat{j}_0|n, l, j, 1/2, m_j\rangle = |n, l, j, 1/2, m_j\rangle \hbar m_j . \quad (3.1.10d)$$

Di seguito le relazioni di ortonormalità e completezza per i ket $|n, l, j, 1/2, m_j\rangle$

$$\langle n', l', j', 1/2, m_{j'} | n, l, j, 1/2, m_j \rangle = \delta_{n',n} \delta_{l',l} \delta_{j',j} \delta_{m_{j'},m_j} , \quad (3.1.11a)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} \sum_{m_j=-l}^l |n, l, j, 1/2, m_j\rangle \langle n, l, j, 1/2, m_j| = \widehat{1} . \quad (3.1.11b)$$

All'ordine perturbativo più basso, gli autovalori e autoket esatti dell'energia hanno espansione

$$h(n, l, 1/2, j) = h(n; u) + h(n, l, 1/2, j; 1) + \dots \quad (3.1.12)$$

e

$$|n, l, 1/2, j, m_j\rangle = |n, l, 1/2, j, m_j; 0\rangle + \dots . \quad (3.1.13)$$

L'autoproiettore di $h(n; u)$ è

$$\widehat{P}_u(n) = \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m_l=-l}^l \sum_{m_s=-1/2}^{1/2} |n, l, m_l, 1/2, m_s; u\rangle \langle n, l, m_l, 1/2, m_s; u| . \quad (3.1.14)$$

Le correzioni di ordine $O(\overline{H}_{fs}^{-1})$ di $h(n, l, 1/2, j)$ e di ordine \overline{H}_{fs}^0 di $|n, l, 1/2, j, m_j\rangle$ si possono calcolare risolvendo il problema perturbativo degenere, che, nel caso in esame, si riduce all'equazione agli autovalori seguente

$$\widehat{P}_u(n) \widehat{H}_{fs} \widehat{P}_u(n) |n, l, 1/2, j, m_j; 0\rangle = |n, l, 1/2, j, m_j; 0\rangle h(n, l, 1/2, j; 1) . \quad (3.1.15)$$

3.2 Applicazione della teoria perturbativa

Il calcolo per l'operatore perturbativo $\widehat{P}(n) \widehat{H}_{fs} \widehat{P}(n)$ è laborioso, dato che l'*hamiltoniana di struttura fine* \widehat{H}_{fs} ha una struttura complicata. Il primo passo che si compie è quello

di notare la possibilità di fattorizzare gli autoket di Coulomb in parte radiale e parte angolare $|n, l; r\rangle$ e $|l, m_l, 1/2, m_s; a\rangle$,

$$|n, l, m_l, 1/2, m_s\rangle_C = |n, l; r\rangle |l, m_l, 1/2, m_s; a\rangle, \quad (3.2.1)$$

che implica, attraverso (3.1.1),

$$|n, l, m_l, 1/2, m_s; u\rangle = |n, l; r\rangle |l, m_l, 1/2, m_s; a\rangle. \quad (3.2.2)$$

Considerando i termini da calcolare, questa fattorizzazione semplifica considerevolmente il calcolo. I ket $|l, m_l, 1/2, m_s; a\rangle$, con $l = 0, 1, \dots, n-1$ fissato, $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$, $m_s = -1/2, 1/2$, generano un sottospazio estorto $\mathcal{E}(l, 1/2; a)$ dello spazio di Hilbert angolare e sono di questo una base ortonormale. Dalla teoria della somma dei momenti angolari in meccanica quantistica, è nota l'esistenza di una base ortonormale $|j, 1/2, j, m_j; a\rangle$, con $j = |l - 1/2|, l + 1/2$, $m_j = -j, -j + 1, \dots, j - 1, j$, costituita di autoket simultanei di \widehat{l}^2 , \widehat{s}^2 , \widehat{j}^2 , \widehat{j}_0 . Utilizzano quest'ultima si possono definire i ket

$$|n, l, 1/2, j, m_j; u\rangle = |n, l; r\rangle |l, 1/2, j, m_j; a\rangle. \quad (3.2.3)$$

Fissato un valore di n , risulta chiaro che i ket $|n, l, 1/2, j, m_j; u\rangle$ generano un'ulteriore base ortonormale di autoket dell'hamiltoniana imperturbata \widehat{H}_u appartenente all'autovalore imperturbato $h(n; u)$. Per questi ket l'equazione agli autovalori si legge

$$\widehat{H}_u |n, l, 1/2, j, m_j; u\rangle = |n, l, 1/2, j, m_j; u\rangle h(n; u). \quad (3.2.4)$$

Le relazioni agli autovalori per gli altri operatori sono le seguenti

$$\widehat{l}^2 |n, l, 1/2, j, m_j; u\rangle = |n, l, 1/2, j, m_j; u\rangle \hbar^2 l(l+1), \quad (3.2.5a)$$

$$\widehat{s}^2 |n, l, 1/2, j, m_j; u\rangle = |n, l, 1/2, j, m_j; u\rangle 3\hbar^2/4, \quad (3.2.5b)$$

$$\widehat{j}^2 |n, l, 1/2, j, m_j; u\rangle = |n, l, 1/2, j, m_j; u\rangle \hbar^2 j(j+1), \quad (3.2.5c)$$

$$\widehat{j}_0 |n, l, 1/2, j, m_j; u\rangle = |n, l, 1/2, j, m_j; u\rangle \hbar m_j. \quad (3.2.5d)$$

Le nuove relazioni di ortonormalità e completezza prendono la forma

$$\langle n', l', 1/2, j', m_j'; u | n, l, 1/2, j, m_j; u \rangle = \delta_{n',n} \delta_{l',l} \delta_{j',j} \delta_{m_j',m_j}, \quad (3.2.6a)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} \sum_{m_j=-j}^j |n, l, 1/2, j, m_j; u\rangle \langle n, l, 1/2, j, m_j; u| = \widehat{1}. \quad (3.2.6b)$$

Il calcolo dell'operatore perturbativo mostra che esso risulta diagonale nella base $|n, l, 1/2, j, m_j; u\rangle$,

$$\begin{aligned} \widehat{P}_u(n) \widehat{W} \widehat{P}_u(n) &= \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} \sum_{m_j=-j}^j |n, l, 1/2, j, m_j; u\rangle \\ &\left\{ -\frac{1}{2mc^2} \left\langle n, l; r \left| \left(h(n; u) \widehat{1} + \frac{Ze^2}{\widehat{r}} \right)^2 \right| n, l; r \right\rangle + \frac{\hbar^2 Ze^2}{4m^2 c^2} \left\langle n, l; r \left| \frac{\delta(\widehat{r})}{\widehat{r}^2} \right| n, l; r \right\rangle \right. \\ &\left. + \frac{\hbar^2 Ze^2}{4m^2 c^2} \left\langle n, l; r \left| \frac{1}{\widehat{r}^3} \right| n, l; r \right\rangle [j(j+1) - l(l+1) - 3/4] \right\} |n, l, 1/2, j, m_j; u|, \end{aligned} \quad (3.2.7)$$

dove $\hat{r} = |\hat{\mathbf{q}}|$.

Dimostrazione. Viene divisa la dimostrazione in passaggi per chiarezza.

Parte 1. L'operatore perturbativo $\hat{P}_u(n)\hat{H}_{fs}\hat{P}_u(n)$ è

$$\hat{P}_u(n)\hat{H}_{fs}\hat{P}_u(n) = \sum_{x=mv,so,D} \hat{P}_u(n)\hat{H}_x\hat{P}_u(n). \quad (3.2.8)$$

Dalla (3.1.14), i tre contributi dovuti alla somma nell'equazione precedente sono gli elementi di matrice delle hamiltoniane \hat{H}_{mv} , \hat{H}_{so} , \hat{H}_D sugli autostati imperturbati dell'energia etichettati da $n, l, m_l, 1/2, m_s; u$. L'elemento di matrice dell'hamiltoniana di variazione di massa \hat{H}_{mv} si può esprimere, considerando (1.1.6) e l'identità $\hat{H}_u + \hat{H}_C = \hat{\mathbf{p}}^2/2m + Ze^2/|\hat{\mathbf{q}}|$ e la relazione agli autovalori (3.1.2), come

$$\begin{aligned} & \langle n, l', m_l', 1/2, m_s'; u | \hat{H}_{mv} | n, l, m_l, 1/2, m_s; u \rangle & (3.2.9) \\ &= -\frac{1}{2mc^2} \left\langle n, l', m_l', 1/2, m_s'; u \left| \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} \right)^2 \right| n, l, m_l, 1/2, m_s; u \right\rangle \\ &= -\frac{1}{2mc^2} \left\langle n, l', m_l', 1/2, m_s'; u \left| \left(\hat{H}_C + \frac{Ze^2}{|\hat{\mathbf{q}}|} \right)^2 \right| n, l, m_l, 1/2, m_s; u \right\rangle \\ &= -\frac{1}{2mc^2} \left\langle n, l', m_l', 1/2, m_s'; u \left| \left(\hat{H}_C + \frac{Ze^2}{\hat{r}} \right)^2 \right| n, l, m_l, 1/2, m_s; u \right\rangle \\ &= -\frac{1}{2mc^2} \left\langle n, l', m_l', 1/2, m_s'; u \left| \left(h(n; u)\hat{1} + \frac{Ze^2}{\hat{r}} \right)^2 \right| n, l, m_l, 1/2, m_s; u \right\rangle. \end{aligned}$$

Dalla (1.2.18), gli elementi di matrice dell'hamiltoniana di spin-orbita si scrivono

$$\begin{aligned} & \langle n, l', m_l', 1/2, m_s'; u | \hat{H}_{so} | n, l, m_l, 1/2, m_s; u \rangle & (3.2.10) \\ &= -\frac{Ze^2}{2m^2c^2} \left\langle n, l', m_l', 1/2, m_s'; u \left| \frac{1}{|\hat{\mathbf{q}}|^3} \hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}} \right| n, l, m_l, 1/2, m_s; u \right\rangle \\ &= -\frac{Ze^2}{2m^2c^2} \left\langle n, l', m_l', 1/2, m_s'; u \left| \frac{1}{\hat{r}^3} \hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}} \right| n, l, m_l, 1/2, m_s; u \right\rangle. \end{aligned}$$

Dalla (1.3.21) e dall'identità $\delta(\widehat{\mathbf{q}}) = \delta(|\widehat{\mathbf{q}}|)/2\pi|\widehat{\mathbf{q}}|^2$, gli elementi di matrice dell'hamiltoniana di Darwin risultano

$$\begin{aligned}
& \langle n, l', m_l', 1/2, m_s'; u | \widehat{H}_D | n, l, m_l, 1/2, m_s; u \rangle & (3.2.11) \\
& = -\frac{\pi\hbar^2 Z e^2}{2m^2 c^2} \left\langle n, l', m_l', 1/2, m_s'; u \left| \delta(|\widehat{\mathbf{q}}|) \right| n, l, m_l, 1/2, m_s; u \right\rangle \\
& = -\frac{\hbar^2 Z e^2}{4m^2 c^2} \left\langle n, l', m_l', 1/2, m_s'; u \left| \frac{\delta(|\widehat{\mathbf{q}}|)}{|\widehat{\mathbf{q}}|^2} \right| n, l, m_l, 1/2, m_s; u \right\rangle \\
& = -\frac{\hbar^2 Z e^2}{4m^2 c^2} \left\langle n, l', m_l', 1/2, m_s'; u \left| \frac{\delta(\widehat{r})}{\widehat{r}^2} \right| n, l, m_l, 1/2, m_s; u \right\rangle .
\end{aligned}$$

Le relazioni (3.2.9)-(3.2.11) suggeriscono che, ai fini del calcolo di $\widehat{P}_u(n)\widehat{H}_{fs}\widehat{P}_u(n)$, si possa fattorizzare ognuno dei tre termini componendo \widehat{H}_{fs} come il prodotto di un termine radiale e un termine angolare

$$\widehat{H}_x = \widehat{H}_{x;r} \widehat{H}_{x;a}, \quad x = mv, so, D . \quad (3.2.12)$$

Scrivendoli esplicitamente si ha

$$\widehat{H}_{mv;r} = -\frac{1}{2mc^2} \left(h(n; u) \widehat{1} + \frac{Ze^2}{\widehat{r}} \right)^2, \quad (3.2.13)$$

$$\widehat{H}_{so;r} = \frac{Ze^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{\widehat{r}^3}, \quad (3.2.14)$$

$$\widehat{H}_{D;r} = \frac{\hbar^2 Z e^2}{2m^2 c^2} \frac{\delta(\widehat{r})}{\widehat{r}^2}, \quad (3.2.15)$$

$$\widehat{H}_{mv;a} = \widehat{1}, \quad (3.2.16)$$

$$\widehat{H}_{so;a} = \widehat{\mathbf{l}} \cdot \widehat{\mathbf{s}}, \quad (3.2.17)$$

$$\widehat{H}_{D;a} = \widehat{1}, \quad (3.2.18)$$

dove si nota facilmente che la sola componente angolare non banale è quella spin-orbita.

Parte 2. Si può ora procedere alla scomposizione dell'autoproiettore $\widehat{P}_u(n)$, utilizzando (3.2.3)

$$\begin{aligned}
\widehat{P}_u(n) &= \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m_l=-l}^l \sum_{m_s=-1/2}^{1/2} |n, l, m_l, 1/2, m_s; u\rangle \langle n, l, m_l, 1/2, m_s; u| \quad (3.2.19) \\
&= \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m_l=-l}^l \sum_{m_s=-1/2}^{1/2} |n, l; r\rangle |l, m_l, 1/2; a\rangle \langle n, l; r| \langle l, m_l, 1/2, m_s; a| \\
&= \sum_{l=0}^{n-1} |n, l; r\rangle \langle n, l; r| \widehat{P}(l, 1/2; a),
\end{aligned}$$

dove

$$\widehat{P}(l, 1/2; a) = \sum_{m_l=-l}^l \sum_{m_s=-1/2}^{1/2} |l, m_l, 1/2, m_s; a\rangle \langle l, m_l, 1/2, m_s; a|. \quad (3.2.20)$$

Data la (3.2.12), i tre contributi a membro destro di (3.2.8) si scompongono nel modo seguente

$$\begin{aligned} \widehat{P}_u(n) \widehat{H}_x \widehat{P}_u(n) &= \sum_{l'=0}^{n-1} |n, l'; r\rangle \langle n, l'; r| \widehat{P}(l', 1/2; a) \\ &\quad \widehat{H}_{x;r} \widehat{H}_{x;a} \sum_{l=0}^{n-1} |n, l; r\rangle \langle n, l; r| \widehat{P}(l, 1/2; a) \\ &= \sum_{l, l'=0}^{n-1} |n, l'; r\rangle \langle n, l'; r| \widehat{H}_{x;r} |n, l; r\rangle \langle n, l; r| \\ &\quad \widehat{P}(l', 1/2; a) \widehat{H}_{x;a} \widehat{P}(l, 1/2; a). \end{aligned} \quad (3.2.21)$$

Gli operatori $\widehat{H}_{x;a}$ sono funzioni di $\widehat{\mathbf{l}}$ e $\widehat{\mathbf{s}}$, quindi lo spazio $\mathcal{E}(l, 1/2; a)$, generato dai ket $|l, m_l, 1/2, m_s; a\rangle$, per valori fissati di l e s , è invariante sotto l'azione dei $\widehat{H}_{x;a}$. Inoltre gli spazi $\mathcal{E}(l, 1/2; a)$ e $\mathcal{E}(l', 1/2; a)$ sono ortogonali con $l \neq l'$ (coincidono altrimenti), per cui

$$\widehat{P}(l', 1/2; a) \widehat{P}(l, 1/2; a) = \delta_{l', l} \widehat{P}(l, 1/2; a). \quad (3.2.22)$$

Ne segue

$$\begin{aligned} \widehat{P}(l', 1/2; a) \widehat{H}_{x;a} \widehat{P}(l, 1/2; a) \\ = \widehat{H}_{x;a} \widehat{P}(l', 1/2; a) \widehat{P}(l, 1/2; a) = \delta_{l', l} \widehat{H}_{x;a} \widehat{P}(l, 1/2; a). \end{aligned} \quad (3.2.23)$$

Utilizzando, ora, (3.2.21) e (3.2.23) è possibile semplificare ulteriormente l'espressione per $\widehat{P}_u(n) \widehat{H}_x \widehat{P}_u(n)$

$$\begin{aligned} \widehat{P}_u(n) \widehat{H}_x \widehat{P}_u(n) \\ = \sum_{l, l'=0}^{n-1} |n, l'; r\rangle \langle n, l'; r| \widehat{H}_{x;r} |n, l; r\rangle \langle n, l; r| \delta_{l', l} \widehat{H}_{x;a} \widehat{P}(l, 1/2; a) \\ = \sum_{l=0}^{n-1} |n, l; r\rangle \langle n, l; r| \widehat{H}_{x;r} |n, l; r\rangle \langle n, l; r| \widehat{H}_{x;a} \widehat{P}(l, 1/2; a). \end{aligned} \quad (3.2.24)$$

Parte 3. Ora si procede con il calcolo dei fattori angolari dati dai $\widehat{H}_{x;a} \widehat{P}(l, 1/2; a)$ che compaiono nella (3.2.24) utilizzando le espressioni (3.2.16)-(3.2.18). Completando il passaggio dai ket $|l, m_l, 1/2, m_s; a\rangle$ ai ket $|l, 1/2, j, m_j; a\rangle$ per ogni valore fissato di l , si può scrivere il proiettore $\widehat{P}(l, 1/2; a)$ come

$$\begin{aligned} \widehat{P}(l, 1/2; a) &= \sum_{m_l=-l}^l \sum_{m_s=-1/2}^{1/2} |l, m_l, 1/2, m_s; a\rangle \langle l, m_l, 1/2, m_s; a| \\ &= \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} \sum_{m_j=-j}^j |l, 1/2, j, m_j; a\rangle \langle l, 1/2, j, m_j; a|. \end{aligned} \quad (3.2.25)$$

Si trova allora facilmente

$$\begin{aligned}
& \widehat{l} \cdot \widehat{s} \widehat{P}(l, 1/2; a) \\
&= \frac{1}{2} [\widehat{j}^2 - \widehat{l}^2 - \widehat{s}^2] \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} \sum_{m_j=-j}^j |l, 1/2, j, m_j; a\rangle \langle l, 1/2, j, m_j; a| \\
&= \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} \sum_{m_j=-j}^j |l, 1/2, j, m_j; a\rangle \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - l(l+1) - 3/4] \langle l, 1/2, j, m_j; a|.
\end{aligned} \tag{3.2.26}$$

Sfruttando, ora, (3.2.25) e (3.2.26), è possibile esprimere $\widehat{P}_u(n) \widehat{W} \widehat{P}_u(n)$ come

$$\begin{aligned}
& \widehat{P}_u(n) \widehat{W} \widehat{P}_u(n) \\
&= - \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} \sum_{m_j=-j}^j |n, l; r\rangle |l, 1/2, j, m_j; a\rangle \\
&\quad \langle n, l; r | \widehat{H}_{mv;r} | n, l; r\rangle \langle n, l; r | \langle l, 1/2, j, m_j; a| \\
&+ \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} \sum_{m_j=-j}^j |n, l; r\rangle |l, 1/2, j, m_j; a\rangle \\
&\quad \langle n, l; r | \widehat{H}_{so;r} | n, l; r\rangle \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - l(l+1) - 3/4] \langle n, l; r | \langle l, 1/2, j, m_j; a| \\
&+ \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} \sum_{m_j=-j}^j |n, l; r\rangle |l, 1/2, j, m_j; a\rangle \\
&\quad \langle n, l; r | \widehat{H}_{D;r} | n, l; r\rangle \langle n, l; r | \langle l, 1/2, j, m_j; a|.
\end{aligned} \tag{3.2.27}$$

Combinando le tre sommatorie e utilizzando la fattorizzazione in (3.2.3) si ottiene

$$\begin{aligned}
& \widehat{P}_u(n) \widehat{W} \widehat{P}_u(n) \\
&= - \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} \sum_{m_j=-j}^j |n, l, 1/2, j, m_j; u\rangle \\
&\quad \left\{ \langle n, l; r | \widehat{H}_{mv;r} | n, l; r\rangle + \langle n, l; r | \widehat{H}_{D;r} | n, l; r\rangle \right. \\
&\quad \left. + \frac{\hbar^2}{2} \langle n, l; r | \widehat{H}_{so;r} | n, l; r\rangle [j(j+1) - l(l+1) - 3/4] \right\} \langle n, l, 1/2, j, m_j; u|.
\end{aligned} \tag{3.2.28}$$

Inserendo (3.2.13)-(3.2.15) in (3.2.28), si ha (3.2.7).

Il contributo al primo ordine perturbativo $h(n, l, 1/2, j; 1)$ all'autovalore perturbato $h(n, l, 1/2, j)$ risulta perciò

$$\begin{aligned}
h(n, l, 1/2, j; 1) = & -\frac{1}{2mc^2} \left\langle n, l; r \left| \left(h(n; u) \widehat{1} + \frac{Ze^2}{\widehat{r}} \right)^2 \right| n, l; r \right\rangle \\
& + \frac{\hbar^2 Ze^2}{4m^2 c^2} \left\langle n, l; r \left| \frac{\delta(\widehat{r})}{\widehat{r}^2} \right| n, l; r \right\rangle \\
& + \frac{\hbar^2 Ze^2}{4m^2 c^2} \left\langle n, l; r \left| \frac{1}{\widehat{r}^3} \right| n, l; r \right\rangle [j(j+1) - l(l+1) - 3/4] .
\end{aligned} \tag{3.2.29}$$

Il contributo di ordine zero agli autoket imperturbati appartenenti a $h(n, l, 1/2, j)$ viene dato, di conseguenza, da

$$|n, l, 1/2, j, m_j; 0\rangle = |n, l, 1/2, j, m_j; u\rangle . \tag{3.2.30}$$

Dalla (3.2.29) si evince che il cambiamento di base adottato per semplificare i fattori angolari non interessa la parte radiale. Si può procedere ora con il calcolo degli elementi di matrice radiali. Per fare ciò è conveniente utilizzare le *relazioni di Kramers*

$$\begin{aligned}
\frac{s}{4} [(2l+1)^2 - s^2] \langle n, l; r | \widehat{r}^{s-2} | n, l; r \rangle \\
- (2s+1) \frac{Z}{r_B} \langle n, l; r | \widehat{r}^{s-1} | n, l; r \rangle + \frac{s+1}{n^2} \frac{Z^2}{r_B^2} \langle n, l; r | \widehat{r}^s | n, l; r \rangle = 0 ,
\end{aligned} \tag{3.2.31}$$

dove r_B è il raggio di Bohr e s è un numero reale. Queste relazioni, utilizzate in modo ricorsivo, permettono di calcolare i valori medi per potenze negative e positive di \widehat{r} . Infatti dalla (3.2.31), fissando $s = 0$, si ottiene

$$-\frac{Z}{r_B} \langle n, l; r | \frac{1}{\widehat{r}} | n, l; r \rangle + \frac{1}{n^2} \frac{Z^2}{r_B^2} \langle n, l; r | \widehat{1} | n, l; r \rangle = 0 , \tag{3.2.32}$$

che implica

$$\langle n, l; r | \frac{1}{\widehat{r}} | n, l; r \rangle = \frac{Z}{r_B n^2} . \tag{3.2.33}$$

Si può utilizzare la (3.2.31), fissando $s = -1$, in modo da ottenere

$$\langle n, l; r | \frac{1}{\widehat{r}^{-3}} | n, l; r \rangle = \frac{4}{(2l+1)^2 - 1} \frac{Z}{r_B} \langle n, l; r | \frac{1}{\widehat{r}^2} | n, l; r \rangle . \tag{3.2.34}$$

Se viene calcolato separatamente il valor medio di \widehat{r}^{-2} , l'ultima relazione permette di ottenere senza ulteriore sforzo il valor medio di \widehat{r}^{-3} . Le autofunzioni radiali per un atomo idrogenoide sono note e date da

$$\chi_{nl}(r) = \left[\left(\frac{2Z}{r_B n} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{1/2} \left(\frac{2Zr}{r_B n} \right)^l \exp \left(-\frac{Zr}{r_B n} \right) L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{r_B n} \right) , \tag{3.2.35}$$

dove $L_{n-l-1}^{2l+1}(x)$ sono i ben noti *polinomi di Laguerre*. Il calcolo del valore medio di \widehat{r}^{-2} è laborioso. Una possibile via sfrutta il *teorema di Feynman-Hellmann*. Questa, nonostante fornisca il risultato esatto, presenta il problema formale di promuovere il numero quantico l a parametro continuo nell'hamiltoniana radiale. Un'altra via è il calcolo diretto attraverso l'integrale seguente

$$\begin{aligned}
\left\langle n, l; r \left| \frac{1}{\widehat{r}^2} \right| n, l; r \right\rangle &= \int_0^\infty dr \chi_{nl}^*(r) \frac{1}{r^2} \chi_{nl}(r) r^2 \\
&= \int_0^\infty dr |\chi_{nl}(r)|^2 \\
&= \int_0^\infty dr \left[\left(\frac{2Z}{r_B n} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right] \left(\frac{2Zr}{r_B n} \right)^{2l} \exp\left(-\frac{2Zr}{r_B n} \right) \\
&\quad \times \left| L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{r_B n} \right) \right|^2 \\
&= \left[\left(\frac{2Z}{r_B n} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right] \int_0^\infty dr \left(\frac{2Zr}{r_B n} \right)^{2l} \exp\left(-\frac{2Zr}{r_B n} \right) \\
&\quad \times \left| L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{r_B n} \right) \right|^2,
\end{aligned} \tag{3.2.36}$$

si procede con la sostituzione $x = \frac{2Zr}{r_B n}$ con $dr = \left(\frac{2Z}{r_B n} \right)^{-1} dx$ per cui

$$\left\langle n, l; r \left| \frac{1}{\widehat{r}^2} \right| n, l; r \right\rangle = \left(\frac{2Z}{r_B n} \right)^2 \left[\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right] \int_0^\infty dx x^{2l} \exp(-x) |L_{n+l}^{2l+1}(x)|^2. \tag{3.2.37}$$

Il calcolo di questo integrale può essere completato seguendo il metodo descritto nell'Appendice 3 del Bransden-Joachain [2]. Infine, il valore medio ricercato risulta

$$\left\langle n, l; r \left| \frac{1}{\widehat{r}^2} \right| n, l; r \right\rangle = \frac{Z^2}{r_B^2 n^3 (l+1/2)}, \tag{3.2.38}$$

di conseguenza, ricordando la (3.2.34),

$$\left\langle n, l; r \left| \frac{1}{\widehat{r}^3} \right| n, l; r \right\rangle = \frac{Z^3}{r_B^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)}. \tag{3.2.39}$$

Ci si sofferma, ora, sul calcolo dei singoli contributi cosicchè si possano evidenziare gli effetti che questi causano sui livelli energetici di Bohr. A questo scopo, viene diviso il termine correttivo al primo ordine $h(n, l, 1/2, j; 1)$ nei tre contributi singoli

$$h(n, l, 1/2, j; 1) = h_{mv}(n, l, 1/2, j; 1) + h_{so}(n, l, 1/2, j; 1) + h_D(n, l, 1/2, j; 1). \tag{3.2.40}$$

Procedendo in ordine, il termine di variazione alla massa relativistica porta la correzione seguente

$$\begin{aligned}
h_{mv}(n, l, 1/2, j; 1) &= -\frac{1}{2mc^2} \left\langle n, l; r \left| h(n; u)^2 \hat{1} + 2h(n; u) \frac{Ze^2}{\hat{r}} + \frac{Z^2 e^4}{\hat{r}^2} \right| n, l; r \right\rangle \quad (3.2.41) \\
&= \frac{1}{2mc^2} \left\{ \left[\frac{mc^2(Z\alpha)^2}{2n^2} \right]^2 - 2Ze^2 \frac{mc^2(Z\alpha)^2}{2n^2} \frac{Z}{r_B n^2} + (Ze^2)^2 \frac{Z^2}{r_B^2 n^3 (l + 1/2)} \right\} \\
&= \frac{1}{2} mc^2 \frac{(Z\alpha)^4}{n^4} \left[\frac{3}{4} - \frac{n}{l + 1/2} \right],
\end{aligned}$$

che produce un semplice spostamento dell' n -esimo livello di Bohr la cui intensità dipende dai valori di n e l .

Il termine perturbativo dovuto all'interazione spin-orbita, presente esclusivamente nel caso $l \neq 0$, provoca una correzione

$$\begin{aligned}
h_{so}(n, l, 1/2, j; 1) &= \frac{\hbar^2 Ze^2}{4m^2 c^2} \left\langle n, l; r \left| \frac{1}{\hat{r}^3} \right| n, l; r \right\rangle \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \quad (3.2.42) \\
&= \frac{\hbar^2 Ze^2}{4m^2 c^2} \frac{Z^3}{r_B^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right].
\end{aligned}$$

Tuttavia il numero quantico j è stato definito in modo tale che possa assumere due valori: $j = l + 1/2$ o $j = l - 1/2$. Di conseguenza, dato un set di numeri quantici n , $l \neq 0$, $s = 1/2$, si hanno due fattori angolari differenti

$$\left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] = \begin{cases} l & \text{se } j = l + 1/2, \\ -l - 1 & \text{se } j = l - 1/2. \end{cases} \quad (3.2.43)$$

Sostituendo l'ultima espressione per i fattori angolari in (3.2.42) si ottiene

$$h_{so}(n, l, 1/2, j; 1) = \begin{cases} \frac{mc^2(Z\alpha)^4}{4n^3(l+1/2)(l+1)} & \text{se } j = l + 1/2, \\ -\frac{mc^2(Z\alpha)^4}{4n^3l(l+1/2)} & \text{se } j = l - 1/2. \end{cases} \quad (3.2.44)$$

Da (3.2.44) si nota come il termine perturbativo di spin-orbita produca uno sdoppiamento dei livelli energetici dovuto alla dipendenza dal numero quantico j .

Il termine di Darwin, presente esclusivamente nel caso $l = 0$, apporta una correzione

$$\begin{aligned}
h_D(n, 0, 1/2, j; 1) &= \frac{\hbar^2 Ze^2}{4m^2 c^2} \left\langle n, l; r \left| \frac{\delta(\hat{r})}{\hat{r}^2} \right| n, l; r \right\rangle \quad (3.2.45) \\
&= \frac{\hbar^2 Ze^2}{4m^2 c^2} |L_{n-1}^1(0)| \\
&= \frac{1}{2} mc^2 \frac{(Z\alpha)^4}{n^3}.
\end{aligned}$$

Questo termine si limita a produrre uno spostamento del livello energetico imperturbato la cui intensità dipende dal numero quantico n .

Infine si può ottenere un'espressione del contributo energetico complessivo per qualsiasi valore di l , infatti, se viene fissato $j = 1/2$ quando $l = 0$, sostituendo (3.2.45), (3.2.44) e (3.2.41) in (3.2.40)

$$h(n, l, 1/2, j; 1) = -\frac{(Z\alpha)^4}{2n^4} \left[\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4} \right] = h(n; u) \left[\frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left(\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4} \right) \right]. \quad (3.2.46)$$

Quindi l'espressione esplicita dei livelli energetici perturbati al primo ordine è data da

$$h(n, l, 1/2, j) = h(n; u) \left\{ 1 + \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left[\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4} \right] \right\}. \quad (3.2.47)$$

Risulta evidente che i nuovi livelli energetici non dipendono più unicamente dal numero quantico principale n , ma anche dal numero quantico del momento angolare totale j . La teoria perturbativa ha permesso la rimozione parziale della degenerazione in n dei livelli energetici di Bohr, infatti fissato n la (3.2.47) suggerisce che esistano $n - 1$ livelli distinti con un proprio grado di degenerazione.

Nel caso specifico di $n = 2$, si ha $l = 0, 1$. Viene denotato⁴ con s l'orbitale con $l = 0$ e $j = 1/2$; viene denotato con p l'orbitale con $l = 1$ e $j = 1/2, 3/2$. Utilizzando la (3.2.47) si ottiene

$$h(2, 0, 1/2, 1/2) = h(2, 1, 1/2, 1/2) = h(2; u) \left[1 + \frac{5}{16}(Z\alpha)^2 \right], \quad (3.2.48)$$

$$h(2, 1, 1/2, 3/2) = h(2; u) \left[1 + \frac{1}{16}(Z\alpha)^2 \right]. \quad (3.2.49)$$

Risultano perciò tre possibili configurazioni per due soli livelli energetici distinti, in quanto gli stati $2s_{1/2}$ e $2p_{1/2}$ sono caratterizzati dagli stessi valori dei numeri quantici n e j . Il grado di degenerazione di ogni livello è $2j + 1$, poichè per ogni valore di j si ha $m_j = -j, -j + 1, \dots, j - 1, j$. L'orbitale $2p_{3/2}$ contiene 4 autostati energetici, mentre gli orbitali $2s_{1/2}$ e $2p_{1/2}$ ne contengono 2 ciascuno. Si verifica che il numero di autostati relativi al numero quantico principale n sono proprio $2n^2|_{n=2} = 8$ come previsto da Bohr.

Nel caso in cui $n = 3$, si ha $l = 0, 1, 2$. Il nuovo caso $l = 2$ viene denotato con d e $j = 3/2, 5/2$. Si ottengono, analogamente al caso precedente, i possibili livelli energetici

$$h(3, 0, 1/2, 1/2) = h(3, 1, 1/2, 1/2) = h(3; u) \left[1 + \frac{1}{4}(Z\alpha)^2 \right], \quad (3.2.50)$$

$$h(3, 1, 1/2, 3/2) = h(3, 2, 1/2, 3/2) = h(3; u) \left[1 + \frac{1}{12}(Z\alpha)^2 \right], \quad (3.2.51)$$

$$h(3, 1, 1/2, 3/2) = h(3; u) \left[1 + \frac{1}{36}(Z\alpha)^2 \right]. \quad (3.2.52)$$

⁴Si utilizza la notazione spettroscopica degli orbitali atomici.

Si hanno 5 configurazioni per soli 3 livelli energetici. Il livello energetico associato ai valori $n = 3$ e $j = 1/2$ contiene 4 autostati energetici per due possibili configurazioni $3s_{1/2}$ e $3p_{1/2}$, 2 ciascuno. Il livello energetico associato ai valori $n = 3$ e $j = 3/2$ contiene 8 autostati energetici per due possibili configurazioni $3p_{3/2}$ e $3d_{3/2}$, 4 ciascuno. Il livello energetico associato ai valori $n = 3$ e $j = 5/2$ contiene 6 autostati energetici per una possibile configurazione $3d_{5/2}$. Il totale degli autostati energetici per $n = 3$ risulta proprio essere $2n^2|_{n=3} = 18$.

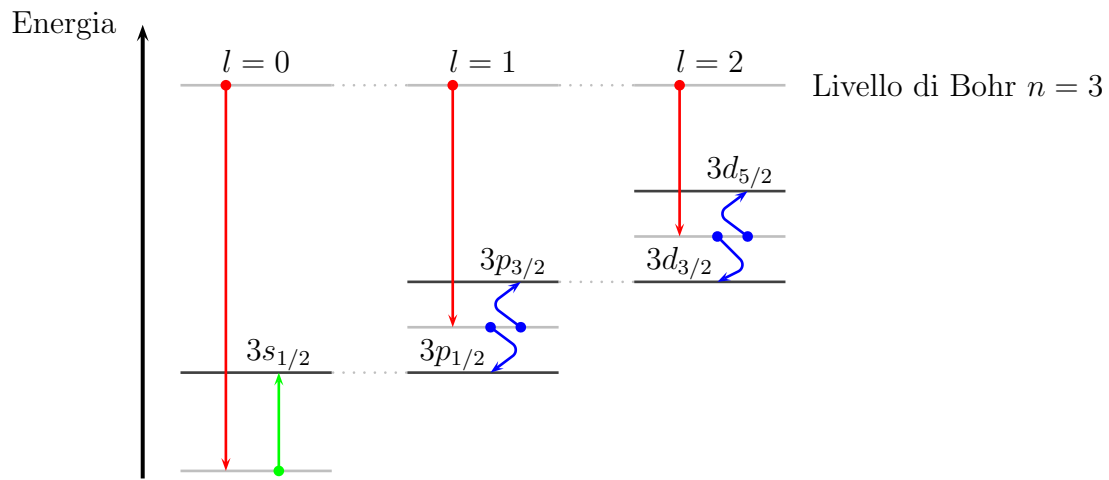


Figura 3.1: la figura rappresenta in modo schematico le separazioni e gli splittings dovuti all'introduzione della struttura fine per il livello di Bohr con $n = 3$ in un atomo idrogenoide. La figura non è in scala. Con le frecce rosse viene identificata la deviazione dovuta alla variazione relativistica della massa. Con la freccia verde si identifica la deviazione dovuta al termine di Darwin. Le frecce blu si riferiscono agli splittings dovuti al termine di spin-orbita

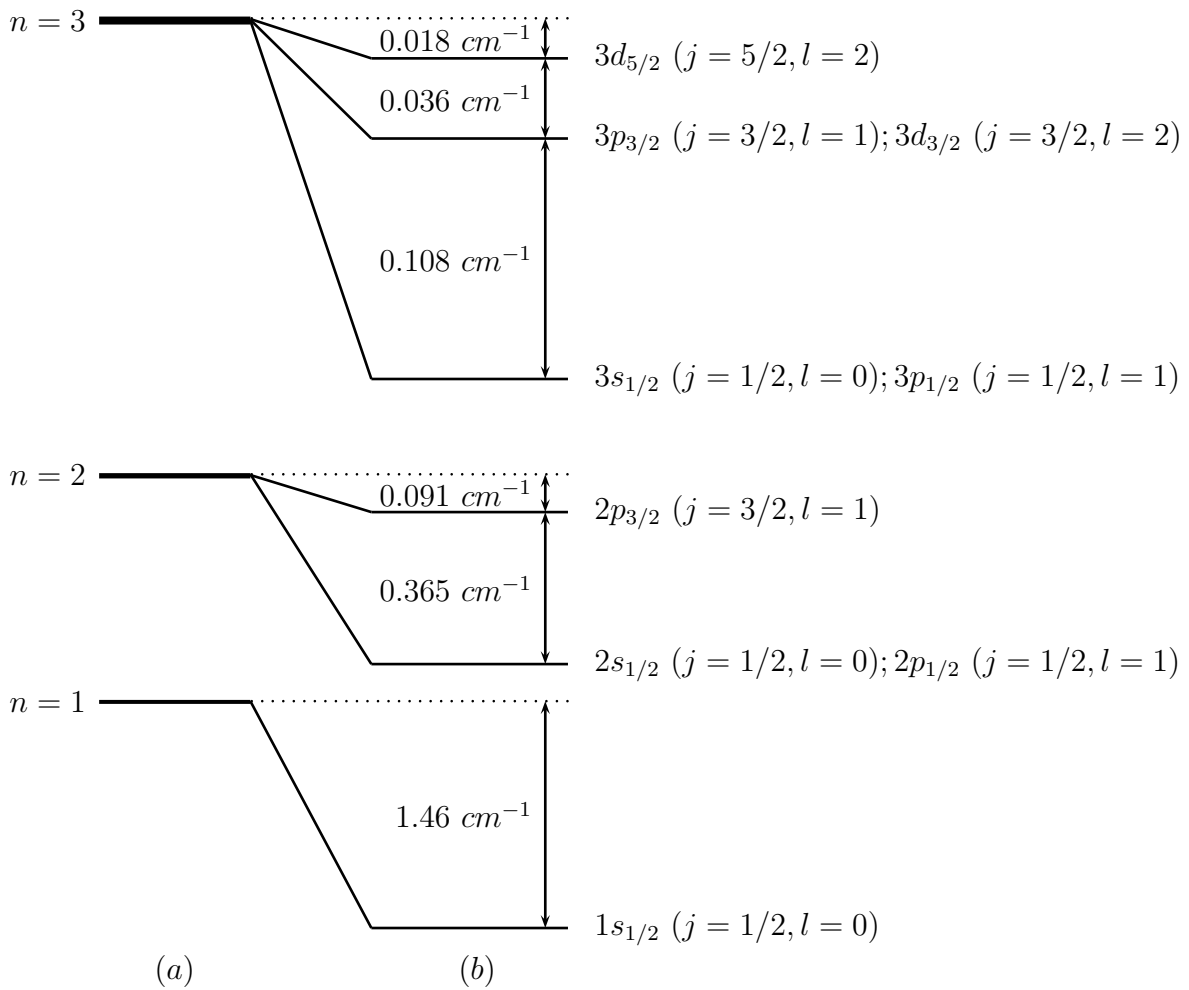


Figura 3.2: Separazione in energia data dall'introduzione della struttura fine per i primi tre livelli di Bohr. La colonna (a) rappresenta le energie imperturbate, la colonna (b) le energie risultanti dopo aver "acceso" la perturbazione. I 3 diagrammi non sono in scala tra loro. I calcoli sono stati fatti per l'atomo d'idrogeno, $Z = 1$. Viene usata la notazione spettroscopica per identificare i nuovi livelli.

Bibliografia

- [1] R. Zucchini, *Quantum Mechanics: Lecture Notes*
- [2] B. H. Brasden and C. J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules*