

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

---

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

## Struttura fine dell'atomo idrogenoide

**Relatore:**  
Prof. Roberto Zucchini

**Presentata da:**  
Pietro Cordioli

Anno Accademico 2020/2021



## **Sommario**

Il presente lavoro di tesi analizza, dal punto di vista teorico, le correzioni relativistiche di struttura fine dei livelli energetici idrogenoidi descritti dal modello non relativistico di Bohr. In particolare viene illustrato il metodo perturbativo che fornisce le espressioni corrette dei livelli energetici dell'atomo in ottimo accordo con le misure spettroscopiche. Sono inoltre trattate qualitativamente le correzioni di struttura iperfine e di spostamento di Lamb, di ordine di grandezza inferiore, raffinando ulteriormente il modello relativistico dell'atomo idrogenoide.



# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>2</b>
<b>1 Atomo idrogenoide non relativistico</b>	<b>3</b>
<b>2 Perturbazioni relativistiche</b>	<b>7</b>
2.1 Termine di variazione massa relativistica . . . . .	7
2.2 Termine di spin-orbita . . . . .	8
2.3 Termine di Darwin . . . . .	11
<b>3 Atomo idrogenoide relativistico</b>	<b>13</b>
3.1 Teoria perturbativa indipendente dal tempo . . . . .	13
3.2 Applicabilità teoria perturbativa . . . . .	16
3.3 Calcolo autovalori perturbati . . . . .	17
<b>4 Correzioni aggiuntive</b>	<b>26</b>
4.1 Lamb shift . . . . .	26
4.2 Struttura iperfine . . . . .	27
<b>A Precessione di Thomas</b>	<b>30</b>
<b>B Calcolo di integrali angolari rilevanti</b>	<b>33</b>

# Introduzione

L'atomo idrogenoide, ovvero l'atomo con un singolo elettrone, è un sistema fisico di fondamentale importanza. Fin dalla sua scoperta è stato tra i principali oggetti di studio della fisica quantistica, in quanto la comprensione del suo comportamento fornisce indicazioni su sistemi più complessi come gli atomi multielettronici o la struttura stessa della materia. La necessità di giustificare a livello teorico il grande numero di misurazioni spettroscopiche disponibili ha dato il via allo sviluppo della meccanica quantistica, che all'aumentare della precisione sperimentale è andata via via raffinandosi, partendo dalla iniziale formulazione semiclassica fino all'odierna teoria quantistica dei campi.

Il fisico danese Niels Bohr fu il primo a proporre un modello teorico dell'atomo idrogenoide quantitativamente in accordo con prime le evidenze sperimentali, poiché riusciva a spiegare lo spettro a righe che si osservava nei gas monoatomici idrogenoidi riscaldati; egli propose una teoria semi-classica che si basava sulla condizione di quantizzazione del momento angolare dell'elettrone, della quale tuttavia non era possibile dare una giustificazione nell'ambito della fisica classica.

Successivamente il fisico austriaco Erwin Schrödinger formulò una teoria quantistica più accurata, la quale fu in grado di riprodurre correttamente i livelli energetici di Bohr e di fornire una dimostrazione teorica della quantizzazione del momento angolare; il modello di Schrödinger si dimostrò inoltre superiore a quello formulato da Bohr poiché capace di fornire previsioni, a livello probabilistico, della posizione e della quantità di moto dell'elettrone.

Con lo sviluppo della precisione sperimentale, si scoprì che linee spettrali, le quali sembravano singole con osservazioni a bassa risoluzione, si rivelavano composte da multipletti di linee distinte a risoluzione più elevata. Questo fenomeno fu chiamato "struttura fine atomica" e mostrò, nel caso idrogenoide, la presenza di livelli energetici non previsti dalla teoria originaria di Bohr e Schrödinger.

Dato che le velocità elettroniche sono pari a circa il 10% della velocità della luce, si comprese che la spiegazione della natura di questo fenomeno si dovesse basare sulla relatività ristretta. L'inclusione delle appropriate correzioni relativistiche all'interazione coulombiana fornisce un calcolo teorico più preciso dei livelli energetici idrogenoidi. L'analisi di queste correzioni è trattata nel presente lavoro di tesi.

# Capitolo 1

## Atomo idrogenoide non relativistico

L'atomo idrogenoide è un sistema fisico composto da un nucleo centrale di massa  $m_n$  e carica  $Ze$ , ed un singolo elettrone di massa  $m_e$  e carica  $-e$ , che orbita a distanza  $\mathbf{q}$  dal nucleo con quantità di moto  $\mathbf{p}$ . Nel sistema del centro di massa, in approssimazione non relativistica, la hamiltoniana del sistema assume, in notazione operatoriale, la seguente forma

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{|\hat{\mathbf{q}}|}, \quad (1.1)$$

dove  $\mu = \frac{m_e m_n}{m_e + m_n}$  rappresenta la massa ridotta del sistema, ma essendo  $m_n \gg m_e$  si ha che  $\mu \simeq m_e$ , dunque d'ora in avanti approssimeremo  $\mu$  con  $m_e$ .

Il problema si riconduce alla risoluzione della seguente equazione agli autovalori

$$\hat{H}_0 |\psi\rangle = E^0 |\psi\rangle, \quad (1.2)$$

nella quale  $|\psi\rangle$  rappresenta la funzione d'onda associata all'elettrone, mentre  $E^0$  è uno scalare e consiste nell'energia di legame dell'elettrone nello stato  $|\psi\rangle$ . Esplicitando i termini otteniamo la seguente equazione di Schrödinger in coordinate polari

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} - \frac{Ze^2}{r} \right) \psi(r, \theta, \phi) = E^0 \psi(r, \theta, \phi). \quad (1.3)$$

L'equazione (1.3) è risolvibile analiticamente e la sua soluzione è organizzata in una collezione di autovalori  $E_n^0$  ed autofunzioni  $\psi_{nlm_l}$  che valgono rispettivamente

$$E_n^0 = -\frac{e^2 Z^2}{2r_B n^2}, \quad (1.4)$$

$$\psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi). \quad (1.5)$$

Gli autovalori energetici  $E_n^0$  sono discretizzati da un numero intero  $n = 1, 2, 3, \dots$  detto numero quantico principale, inoltre  $r_B = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$  è una costante chiamata Raggio di Bohr.

Le funzioni d'onda  $\psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi)$  sono anch'esse dipendenti dal numero quantico  $n$ , ma anche dal numero quantico orbitale  $l$ , con  $0 \leq l \leq n - 1$ , e dal numero quantico magnetico  $m_l$ , con  $|m_l| \leq l$ , inoltre sono separabili in una parte radiale  $R_{nl}(r)$  e una angolare  $Y_{lm_l}(\theta, \phi)$ .

la parte radiale è esprimibile attraverso i polinomi associati di Laguerre  $L_q^p(x)$  e si trova che

$$R_{nl}(r) = \left(\frac{2Z}{r_B n}\right)^{3/2} \left(\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}\right)^{1/2} \left(\frac{2Zr}{r_B n}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{r_B n}\right) e^{-\frac{Zr}{r_B n}}. \quad (1.6)$$

Le funzioni angolari sono invece esprimibili attraverso i polinomi ortogonali di Legendre  $P_\lambda^\mu(x)$ , sono chiamate armoniche sferiche, e valgono

$$Y_{lm_l}(\theta, \phi) = (-1)^{m_l} \left(\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m_l)!}{(l+m_l)!}\right)^{1/2} P_l^{m_l}(\cos \theta) e^{im_l \phi}. \quad (1.7)$$

Le autofunzioni  $\psi_{nlm_l}$  costituiscono una base di autovettori comuni per gli operatori  $\widehat{H}_0$ ,  $\widehat{l}^2$  e  $\widehat{l}_3$  ovvero per gli operatori che rappresentano rispettivamente l'energia dell'elettrone, il quadrato e la terza componente del suo momento angolare orbitale. Indicando con  $|n, l, m_l\rangle$  le autofunzioni  $\psi_{nlm_l}$  abbiamo quindi le seguenti relazioni agli autovalori

$$\widehat{H}_0 |n, l, m_l\rangle = |n, l, m_l\rangle E_n^0, \quad (1.8)$$

$$\widehat{l}^2 |n, l, m_l\rangle = |n, l, m_l\rangle \hbar^2 l(l+1), \quad (1.9)$$

$$\widehat{l}_3 |n, l, m_l\rangle = |n, l, m_l\rangle \hbar m_l. \quad (1.10)$$

Gli autoket  $|n, l, m_l\rangle$  costituiscono una base ortonormale di autostati, dunque soddisfano le seguenti relazioni di ortonormalità e completezza

$$\langle n, l, m_l | n', l', m_l' \rangle = \delta_{n,n'} \delta_{l,l'} \delta_{m_l, m_l'}, \quad (1.11)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m_l=-l}^l |n, l, m_l\rangle \langle n, l, m_l| = \widehat{1}. \quad (1.12)$$

È importante sottolineare che gli autovalori energetici  $E_n^0$  dipendono solo dal numero quantico  $n$  ma non da  $l$  e  $m_l$ , questo ci indica che i livelli energetici sono degeneri in  $l$  e  $m_l$ , in particolare si ha che  $\text{deg}(E_n^0) = n^2$ , quindi il livello energetico  $E_n^0$  è associato non ad un singolo stato dell'elettrone ma a  $n^2$  possibili stati, determinati dalle autofunzioni  $\psi_{nlm_l}$  al variare di  $l$  e  $m_l$  a  $n$  fissato.

In realtà essendo l'elettrone un particella dotata di spin, ovvero di un momento angolare intrinseco, il livello di degenerazione per livello energetico sale a  $2n^2$ , in quanto la terza componente del momento angolare di spin dell'elettrone può assumere due valori: spin up se  $s_3 = \frac{\hbar}{2}$  o spin down se  $s_3 = -\frac{\hbar}{2}$ . Se si tiene conto dello spin dell'elettrone



bisogna allora apportare una modifica alla soluzione (1.5) in quanto va aggiunta la dipendenza dai due possibili valori di spin e si ottiene

$$\psi_{nlm_l 1/2 m_s}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \phi)\chi_{1/2 m_s}. \quad (1.13)$$

Così facendo la funzione d'onda elettronica diventa un vettore, poiché è stato aggiunto il termine vettoriale  $\chi_{1/2 m_s}$ , il quale dipende dal numero quantico costante  $1/2$  e dal numero quantico  $m_s$  che può assumere i valori  $\pm 1/2$  e si ha:

$$\chi_{1/2 1/2} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_{1/2 -1/2} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (1.14)$$

In notazione di Dirac allora le autofunzioni complete risultano costituite da una parte orbitale  $|n, l, m_l\rangle$  ed una spinoriale  $|1/2, m_s\rangle$ , si scrivono come  $|n, l, m_l, 1/2, m_s\rangle$  e risultano autovettori anche degli operatori  $\widehat{s}^2$  e  $\widehat{s}_3$ , che rappresentano rispettivamente il quadrato e la terza componente del momento angolare di spin dell'elettrone; abbiamo le seguenti relazioni agli autovalori

$$\widehat{s}^2 |n, l, m_l, 1/2, m_s\rangle = |n, l, m_l, 1/2, m_s\rangle \frac{3\hbar^2}{4}, \quad (1.15)$$

$$\widehat{s}_3 |n, l, m_l, 1/2, m_s\rangle = |n, l, m_l, 1/2, m_s\rangle \hbar m_s. \quad (1.16)$$

Ricapitolando abbiamo che gli autostati  $|n, l, m_l, 1/2, m_s\rangle$  dell'elettrone sono autovettori comuni dell'insieme completo di operatori autoaggiunti che commutano:  $\widehat{H}_0, \widehat{l}^2, \widehat{l}_3, \widehat{s}^2$  e  $\widehat{s}_3$ . Tuttavia ai fini della trattazione presente nel capitolo (3) conviene introdurre l'operatore momento angolare totale  $\widehat{j} = \widehat{l} + \widehat{s}$  ed esprimere gli autostati  $|n, l, m_l, 1/2, m_s\rangle$  attraverso un nuovo insieme completo di operatori autoaggiunti che commutano:  $\widehat{H}_0, \widehat{l}^2, \widehat{s}^2, \widehat{j}^2$ , e  $\widehat{j}_3$ .

Le nuove soluzioni dell'equazione (1.3) si scrivono allora come  $|n, l, 1/2, j, m_j\rangle$  e dipendono da due nuovi numeri quantici  $j$  e  $m_j$ , dove  $|l - 1/2| \leq j \leq l + 1/2$  e  $|m_j| \leq j$ .

Le due tipologie di soluzione sono correlate attraverso un cambio di base e infatti si ha che

$$|n, l, 1/2, j, m_j\rangle = \sum_{m_l=-l}^l \sum_{m_s=-1/2}^{1/2} |n, l, m_l, 1/2, m_s\rangle \langle l, m_l, 1/2, m_s | j, m_j \rangle, \quad (1.17)$$

dove gli scalari  $\langle l, m_l, 1/2, m_s | j, m_j \rangle$  sono chiamati coefficienti di Clebsch-Gordan.

Gli autostati (1.17) soddisfano le seguenti relazioni agli autovalori:

$$\widehat{H}_0 |n, l, 1/2, j, m_j\rangle = |n, l, 1/2, j, m_j\rangle E_n^0, \quad (1.18)$$

$$\widehat{l}^2 |n, l, 1/2, j, m_j\rangle = |n, l, 1/2, j, m_j\rangle \hbar^2 l(l+1), \quad (1.19)$$

$$\widehat{s}^2 |n, l, 1/2, j, m_j\rangle = |n, l, 1/2, j, m_j\rangle \frac{3\hbar^2}{4}, \quad (1.20)$$

$$\widehat{j}^2 |n, l, 1/2, j, m_j\rangle = |n, l, 1/2, j, m_j\rangle \hbar^2 j(j+1), \quad (1.21)$$

$$\widehat{j}_3 |n, l, 1/2, j, m_j\rangle = |n, l, 1/2, j, m_j\rangle \hbar m_j, \quad (1.22)$$

inoltre soddisfano le relazioni di ortonormalità e di completezza

$$\langle n, l, 1/2, j, m_j | n', l', 1/2, j', m'_j \rangle = \delta_{n,n'} \delta_{l,l'} \delta_{j,j'} \delta_{m_j,m'_j}, \quad (1.23)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} \sum_{m_j=-j}^j |n, l, 1/2, j, m_j\rangle \langle n, l, 1/2, j, m_j| = \widehat{1}. \quad (1.24)$$

# Capitolo 2

## Perturbazioni relativistiche

### 2.1 Termine di variazione massa relativistica

In questa sezione vogliamo ricavare la correzione da applicare al modello dell'atomo idrogenoide visto nel capitolo (1), dovuta alla variazione della massa relativistica dell'elettrone.

L'energia cinetica classica di un elettrone vale

$$K_c = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e}, \quad (2.1)$$

tuttavia tenendo conto della relatività ristretta, questa espressione risulta valida fintantochè  $|\mathbf{p}| \ll m_e c$ , poichè l'espressione generale risulta essere la differenza tra l'energia relativistica della particella e la sua energia a riposo

$$K_r = c\sqrt{m_e^2 c^2 + \mathbf{p}^2} - m_e c^2. \quad (2.2)$$

Sviluppando in serie di Taylor fino al secondo ordine l'equazione (2.2) otteniamo con un errore di ordine  $O(m_e c^2 (\mathbf{p}^2 / m_e^2 c^2)^3)$  che

$$K_r \simeq \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} - \frac{(\mathbf{p}^2)^2}{8m_e^3 c^2}. \quad (2.3)$$

Si osserva quindi che l'energia cinetica classica (2.1) sovrastima la reale energia cinetica della particella, dunque il modello dell'atomo idrogenoide del capitolo (1) andrà corretto con l'aggiunta del termine

$$\widehat{W}_{mv} = -\frac{(\widehat{\mathbf{p}}^2)^2}{8m_e^3 c^2}. \quad (2.4)$$

Questo è il primo e più semplice contributo alla struttura fine dell'atomo idrogenoide.

## 2.2 Termine di spin-orbita

In questa sezione vogliamo ricavare la correzione relativistica dovuta all'interazione tra il momento angolare di spin dell'elettrone e il suo momento angolare orbitale. Lo spin  $\mathbf{s}$  dell'elettrone consiste nel momento angolare della particella nel suo sistema di riferimento a riposo e la sua evoluzione temporale è governata dall'equazione

$$\left(\frac{d\mathbf{s}}{dt}\right)_{rest} = -\boldsymbol{\omega}_L \times \mathbf{s}, \quad (2.5)$$

dove  $\boldsymbol{\omega}_L$  è il vettore velocità angolare di Larmor, la cui espressione dipende dall'accoppiamento tra lo spin dell'elettrone e i campi esterni.

Per valutare l'interazione di spin-orbita siamo però interessati alla dinamica dello spin nel sistema di riferimento del laboratorio, la quale risulta esprimibile attraverso quella del sistema di riferimento fermo dell'elettrone attraverso la seguente relazione

$$\left(\frac{d\mathbf{s}}{dt}\right)_{lab} = \left(\frac{d\mathbf{s}}{dt}\right)_{rest} + \boldsymbol{\omega}_T \times \mathbf{s}. \quad (2.6)$$

L'equazione precedente è dimostrata nell'appendice (A) e tiene conto di un importante effetto relativistico chiamato precessione di Thomas, che gioca un ruolo fondamentale in questo tipo di interazione. Combinando la (2.6) con la (2.5) otteniamo che

$$\left(\frac{d\mathbf{s}}{dt}\right)_{lab} = (\boldsymbol{\omega}_T - \boldsymbol{\omega}_L) \times \mathbf{s}, \quad (2.7)$$

perciò la hamiltoniana che descrive la dinamica dello spin nel sistema di riferimento del laboratorio risulta essere

$$H_{s\,lab} = (\boldsymbol{\omega}_T - \boldsymbol{\omega}_L) \cdot \mathbf{s}. \quad (2.8)$$

Per avere una espressione più esplicita di  $H_{s\,lab}$  è ora necessario ricavare le espressioni di  $\boldsymbol{\omega}_T$  e  $\boldsymbol{\omega}_L$ .

Il momento magnetico  $\boldsymbol{\mu}$  dell'elettrone è correlato al suo momento di spin attraverso la relazione

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{eg}{2m_e c} \mathbf{s}, \quad (2.9)$$

dove  $g$  è il rapporto giromagnetico della particella, nel caso dell'elettrone si ha che  $g \simeq 2$ . La dinamica dello spin nel sistema di riferimento a riposo dell'elettrone è governata dall'equazione di Larmor

$$\left(\frac{d\mathbf{s}}{dt}\right)_{rest} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_{rest}, \quad (2.10)$$

nella quale  $\mathbf{B}_{rest}$  rappresenta il campo magnetico percepito dall'elettrone nel sistema di riferimento a riposo. Dalla (2.5) e dalla (2.9) attraverso la (2.10) si ricava facilmente che per l'elettrone

$$\boldsymbol{\omega}_L = -\frac{eg\mathbf{B}_{rest}}{2m_e c}. \quad (2.11)$$

$\mathbf{B}_{rest}$  è inoltre esprimibile attraverso i campi  $\mathbf{B}_{lab}$  e  $\mathbf{E}_{lab}$  misurati nel sistema di riferimento del laboratorio e la velocità  $\mathbf{v}_{lab}$  tra i due sistemi di riferimento, in particolare si ha

$$\mathbf{B}_{rest} = \mathbf{B}_{lab} - \frac{\mathbf{v}_{lab}}{c} \times \mathbf{E}_{lab} + O\left(\frac{\mathbf{v}_{lab}^2}{c^2}\right). \quad (2.12)$$

Perciò, trascurando i termini quadratici in  $\mathbf{v}_{lab}$  si ottiene che

$$\boldsymbol{\omega}_L \simeq -\frac{eg}{2m_e c} \left( \mathbf{B}_{lab} - \frac{\mathbf{v}_{lab}}{c} \times \mathbf{E}_{lab} \right). \quad (2.13)$$

Richiamando la (A.19) e sviluppando in serie di Taylor rispetto a  $\mathbf{v}_{lab}$ , otteniamo che la velocità angolare di Thomas vale

$$\boldsymbol{\omega}_T = -\frac{1}{2} \frac{\mathbf{v}_{lab} \times \mathbf{a}_{lab}}{c^2} + O\left(\frac{\mathbf{v}_{lab}^2}{c^2}\right), \quad (2.14)$$

dove  $\mathbf{a}_{lab}$  è esprimibile attraverso i campi  $\mathbf{E}_{lab}$  e  $\mathbf{B}_{lab}$  tramite l'espressione della forza di Lorentz

$$\mathbf{a}_{lab} = -\frac{e}{m_e} \left( \mathbf{E}_{lab} + \frac{\mathbf{v}_{lab}}{c} \times \mathbf{B}_{lab} \right). \quad (2.15)$$

Attraverso la (2.14) e la (2.15), omettendo i termini quadratici in  $\mathbf{v}_{lab}$  troviamo che

$$\boldsymbol{\omega}_T \simeq \frac{e}{2m_e c} \frac{\mathbf{v}_{lab}}{c} \times \mathbf{E}_{lab} \quad (2.16)$$

e inserendo le espressioni (2.13), (2.16) per le velocità angolari nella hamiltoniana (2.8) otteniamo

$$H_{s\ lab} = \frac{e}{2m_e c} \left( g\mathbf{B}_{lab} + (1-g)\frac{\mathbf{v}_{lab}}{c} \times \mathbf{E}_{lab} \right) \cdot \mathbf{s}. \quad (2.17)$$

Ora essendo  $\mathbf{v}_{lab}$  la velocità relativa tra i due sistemi di riferimento, questa rappresenta anche la velocità dell'elettrone rispetto al nucleo, dunque si ha  $\mathbf{v}_{lab} = \mathbf{v}$ ; inoltre dato che stiamo considerando un elettrone che orbita attorno ad un nucleo di carica  $Ze$ , si ha che

$$\mathbf{E}_{lab} = Ze \frac{\mathbf{x}}{|\mathbf{x}|^3} \quad e \quad \mathbf{B}_{lab} = \mathbf{0},$$

perciò inserendo queste relazioni nella (2.17) e ponendo  $g = 2$  troviamo

$$H_{s\ lab} \simeq H_{s-o} = -\frac{Ze^2}{2m_e c^2 |\mathbf{x}|^3} (\mathbf{v} \times \mathbf{x}) \cdot \mathbf{s} = \frac{Ze^2}{2m_e^2 c^2 |\mathbf{x}|^3} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}, \quad (2.18)$$

dove  $\mathbf{l} = m_e(\mathbf{x} \times \mathbf{v})$  è il momento angolare orbitale dell'elettrone.  $H_{s-o}$  rappresenta quindi l'energia di interazione che si genera dall'accoppiamento tra il momento orbitale e quello di spin dell'elettrone. L'inclusione del termine  $\boldsymbol{\omega}_T \times \mathbf{s}$  nella (2.6) genera un effetto storicamente chiamato "Thomas one half" in quanto se il termine fosse stato omissso,

ovvero si fosse trascurata la precessione di Thomas, si sarebbe ottenuta una hamiltoniana  $H_{s-o}$  esattamente 2 volte più grande di quella corretta.

L'incorporare il termine di spin-orbita nel modello dell'atomo idrogenoide equivale quindi all'aggiunta del termine perturbativo

$$\widehat{W}_{s-o} = \frac{Ze^2}{2m_e^2 c^2 |\widehat{\mathbf{q}}|^3} \widehat{\mathbf{l}} \cdot \widehat{\mathbf{s}}. \quad (2.19)$$

## 2.3 Termine di Darwin

L'obbiettivo di questa sezione consiste nel valutare gli effetti della non localizzabilità dell'elettrone sul modello dell'atomo idrogenoide. In elettrodinamica classica gli elettroni sono considerati come particelle puntiformi, ma questo non implica che essi possano essere localizzati in un preciso punto dello spazio in un dato tempo  $t$ . A causa delle fluttuazioni quantistiche, dovute al principio di indeterminazione di Heisenberg, è previsto che dall'elettrone possano crearsi delle coppie di elettroni-positroni virtuali, i quali sempre per il principio di indeterminazione possono esistere solo per un tempo  $\Delta t \sim \frac{\hbar}{\Delta E} \sim \frac{\hbar}{m_e c^2}$  e dunque non possono percorrere una distanza più ampia di  $\Delta x \sim c \Delta t \sim \frac{\hbar}{m_e c}$  che chiameremo  $r_c$ . Gli elettroni dunque, tenendo conto degli effetti previsti dall'elettrodinamica quantistica, sono circondati da una nube di raggio  $r_c$  di particelle virtuali e questo fa sì che l'elettrone non possa essere localizzato in un punto specifico  $\mathbf{x}$  dello spazio ma solamente all'interno di una sfera di raggio  $r_c$  centrata in  $\mathbf{x}$ .

Questo implica che il potenziale  $U_{eff}(\mathbf{x})$  sentito dall'elettrone non può essere l'usuale potenziale coulombiano  $U_C(\mathbf{x})$  ma un potenziale ottenuto effettuando una media di  $U_C(\mathbf{x} + \boldsymbol{\xi})$  su tutte le deviazioni  $\boldsymbol{\xi}$  da  $\mathbf{x}$  in una regione sferica di raggio  $r_c$ :

$$U_{eff}(\mathbf{x}) = \langle U_C(\mathbf{x} + \boldsymbol{\xi}) \rangle \quad \text{con} \quad |\boldsymbol{\xi}| \leq r_c. \quad (2.20)$$

Espandendo in serie di Taylor  $U_C(\mathbf{x} + \boldsymbol{\xi})$  nel punto  $\mathbf{x}$  otteniamo

$$U_C(\mathbf{x} + \boldsymbol{\xi}) = U_C(\mathbf{x}) + \boldsymbol{\xi} \cdot \nabla U_C(\mathbf{x}) + \frac{1}{2} \boldsymbol{\xi} \boldsymbol{\xi} \cdot \cdot \nabla \nabla U_C(\mathbf{x}) + O(|\boldsymbol{\xi}|^3), \quad (2.21)$$

perciò per la (2.20) si ha che

$$U_{eff}(\mathbf{x}) = \langle 1 \rangle U_C(\mathbf{x}) + \langle \boldsymbol{\xi} \rangle \cdot \nabla U_C(\mathbf{x}) + \frac{1}{2} \langle \boldsymbol{\xi} \boldsymbol{\xi} \rangle \cdot \cdot \nabla \nabla U_C(\mathbf{x}) + O(r_c^3). \quad (2.22)$$

Ora assumendo che le deviazioni  $\boldsymbol{\xi}$  siano isotrope, ovvero che abbiano simmetria sferica, si ha

$$\langle 1 \rangle = 1, \quad (2.23)$$

$$\langle \boldsymbol{\xi} \rangle = 0, \quad (2.24)$$

$$\langle \boldsymbol{\xi} \boldsymbol{\xi} \rangle = \frac{r_c^2}{4} \mathbf{1}. \quad (2.25)$$

La dimostrazione delle precedenti relazioni è tecnica ed è riportata nell'appendice (B). Inserendo le (2.23-2.24-2.25) nella (2.22) e utilizzando la relazione  $\mathbf{1} \cdot \cdot \nabla \nabla = \nabla^2$  otteniamo

$$U_{eff}(\mathbf{x}) = U_C(\mathbf{x}) + \frac{r_c^2}{8} \nabla^2 U_C(\mathbf{x}) + O(r_c^3). \quad (2.26)$$

Per un elettrone in un atomo idrogenoide il potenziale classico vale

$$U_C(\mathbf{x}) = -\frac{Ze^2}{|\mathbf{x}|}, \quad (2.27)$$

perciò dato che  $\nabla^2 \frac{1}{|\mathbf{x}|} = -4\pi\delta(\mathbf{x})$  otteniamo

$$\nabla^2 U_C(\mathbf{x}) = -Ze^2 \nabla^2 \frac{1}{|\mathbf{x}|} = 4\pi Ze^2 \delta(\mathbf{x}) \quad (2.28)$$

e utilizzando questa relazione nella (2.26) otteniamo finalmente l'espressione per il potenziale efficace

$$U_{eff}(\mathbf{x}) = U_C(\mathbf{x}) + \frac{\pi r_c^2 Ze^2}{2} \delta(\mathbf{x}) + O(r_c^3). \quad (2.29)$$

La correzione alle energie dovuta alla non localizzabilità dell'elettrone si riconduce quindi all'aggiunta del termine perturbativo

$$\widehat{W}_D = \frac{\pi r_c^2 Ze^2}{2} \delta(\widehat{\mathbf{q}}) = \frac{\pi \hbar^2 Ze^2}{2m_e^2 c^2} \delta(\widehat{\mathbf{q}}), \quad (2.30)$$

chiamato termine di Darwin.



# Capitolo 3

## Atomo idrogenoide relativistico

Dopo aver valutato quali sono le correzioni da apportare al modello dell'atomo idrogenoide previste dalla relatività ristretta, dobbiamo ora esplicitare in che modo esse vadano applicate.

Generalmente le tecniche matematiche più utilizzate per applicare correzioni date in forma hamiltoniana su un sistema già conosciuto, sono la teoria perturbativa e il metodo variazionale. Per quanto riguarda lo studio della struttura fine dell'atomo idrogenoide risulta più conveniente l'utilizzo della teoria perturbativa, che sarà trattata nella prossima sezione.

### 3.1 Teoria perturbativa indipendente dal tempo

Consideriamo un sistema che ha hamiltoniana indipendente dal tempo  $\widehat{H}_u$  al quale viene applicata una perturbazione stazionaria  $\widehat{W}$ , allora la hamiltoniana totale del sistema risulta essere

$$\widehat{H} = \widehat{H}_u + \widehat{W}. \quad (3.1)$$

Chiamiamo  $\widehat{H}$  e  $\widehat{H}_u$  hamiltoniana perturbata e imperturbata rispettivamente, mentre definiamo  $\widehat{W}$  come energia di perturbazione. Consideriamo l'ordine di grandezza degli autovalori di  $\widehat{H}_u$  e denotiamolo con  $\overline{H}_u$ , mentre denotiamo con  $\overline{\Delta H}_u$  l'ordine di grandezza della differenza tra due autovalori successivi; poniamo infine con  $\overline{W}$  l'ordine di grandezza dell'energia di perturbazione. Se si verifica che

$$\overline{W} \ll \overline{H}_u, \quad \overline{W} \ll \overline{\Delta H}_u, \quad (3.2)$$

possiamo applicare al sistema perturbato la teoria perturbativa indipendente dal tempo, la quale ci permette di esprimere gli autovettori  $|a\rangle$  e autovalori  $h(a)$  del sistema perturbato attraverso delle serie di potenze costruite a partire dagli autovettori  $|a_u; u\rangle$  e gli autovalori  $h_u(a_u)$  del sistema imperturbato, e l'energia di perturbazione  $\widehat{W}$ .

La teoria perturbativa indipendente dal tempo assume quindi che si conosca la soluzione del problema di Schrödinger associato alla hamiltoniana  $\widehat{H}_u$ , che consiste in una base ortonormale  $|a_u; u\rangle$  di autoket di  $\widehat{H}_u$  e nei relativi autovalori associati  $h_u(a_u)$ , dove  $a_u$  denota in generale un multipletto di numeri quantici. Si deve dunque avere

$$\widehat{H}_u |a_u; u\rangle = |a_u; u\rangle h_u(a_u), \quad (3.3)$$

$$\langle a'_u; u | a_u; u \rangle = \delta_{a'_u, a_u}, \quad (3.4)$$

$$\sum_{a_u} |a_u; u\rangle \langle a_u; u| = \widehat{1}. \quad (3.5)$$

Si vuole trovare la soluzione del problema di Schrödinger associato alla hamiltoniana  $\widehat{H}$ , che anch'essa sarà organizzata in una base ortonormale  $|a\rangle$  di autoket di  $\widehat{H}$  a cui sono associati i relativi autovalori  $h(a)$  e perciò si deve avere

$$\widehat{H} |a\rangle = |a\rangle h(a), \quad (3.6)$$

$$\langle a' | a \rangle = \delta_{a', a}, \quad (3.7)$$

$$\sum_a |a\rangle \langle a| = \widehat{1}. \quad (3.8)$$

Consideriamo ora il caso in cui la perturbazione  $\widehat{W}$  venga spenta ( $\overline{W} \rightarrow 0$ ), allora  $\widehat{H}_u \rightarrow \widehat{H}$  inoltre si avrà che  $|a\rangle \rightarrow |a; u\rangle$  e  $h(a) \rightarrow h_u(a)$  con

$$\widehat{H}_u |a; u\rangle = |a; u\rangle h_u(a), \quad (3.9)$$

$$\langle a'; u | a; u \rangle = \delta_{a', a}, \quad (3.10)$$

$$\sum_a |a; u\rangle \langle a; u| = \widehat{1}. \quad (3.11)$$

Perciò la base ortonormale  $|a; u\rangle$  e gli autovalori associati  $h_u(a)$  risultano essere soluzione del problema di Schrödinger imperturbato, ma in presenza di degenerazione non è detto che la soluzione coincida con  $|a_u; u\rangle$ ,  $h_u(a_u)$ . Ponendo con  $h_{ui}$ , ( $i = 1, 2, 3, \dots$ ), gli autovalori imperturbati distinti, esiste allora un sottoinsieme  $A_{ui}$  dell'insieme degli  $a_u$  tale che se  $a_u \in A_{ui}$  allora  $h_u(a_u) = h_{ui}$ , inoltre esiste un sottoinsieme  $A_i$  dell'insieme degli  $a$  tale che se  $a \in A_i$  allora  $h(a) \rightarrow h_{ui}$  per  $\overline{W} \rightarrow 0$ . Allora dato un autovalore imperturbato  $h_{ui}$ , se la teoria perturbativa è applicabile,  $\forall a \in A_i$  esistono le seguenti serie

$$h(a) = h_{ui} + h(a; 1) + h(a; 2) + \dots \quad \text{con} \quad h(a; n) = O(\overline{W}^n), \quad (3.12)$$

$$|a\rangle = |a; 0\rangle + |a; 1\rangle + |a; 2\rangle + \dots \quad \text{con} \quad \| |a; n\rangle \| = O(\overline{W}^n). \quad (3.13)$$

La procedura per il calcolo dei termini delle serie dipende dalla degenerazione dell'autovalore  $h_{ui}$  considerato. Se  $h_{ui}$  non è degenerare l'espressione per i primi termini delle serie risulta relativamente semplice; per le correzioni agli autovalori si ha

$$h(a; 1) = \langle a_u; u | \widehat{W} | a_u; u \rangle, \quad (3.14)$$

$$h(a; 2) = \sum_{a'_u \neq a_u} \frac{|\langle a'_u; u | \widehat{W} | a_u; u \rangle|^2}{h_{ui} - h_u(a'_u)}, \quad (3.15)$$

mentre per le correzioni agli autovettori si ottiene

$$|a; 0\rangle = |a_u; u\rangle, \quad (3.16)$$

$$|a; 1\rangle = \sum_{a'_u \neq a_u} |a'_u; u\rangle \frac{\langle a'_u; u | \widehat{W} | a_u; u \rangle}{h_{ui} - h_u(a'_u)}. \quad (3.17)$$

Se invece  $h_{ui}$  presenta degenerazione, il calcolo delle correzioni risulta in generale molto più complicato, tuttavia se la perturbazione  $\widehat{W}$  risulta preservare le simmetrie del sistema, la procedura viene notevolmente semplificata. Una perturbazione  $\widehat{W}$  preserva le simmetrie se la hamiltoniana  $\widehat{H}_u$  del sistema imperturbato fa parte di un insieme completo di operatori autoaggiunti che commutano  $\widehat{H}_u, \widehat{T}_1, \dots, \widehat{T}_p$  dove gli operatori  $\widehat{T}_\alpha$  hanno uno spettro totalmente discreto e commutano con  $\widehat{W}$ . Devono perciò risultare verificate le seguenti relazioni

$$[\widehat{H}_u, \widehat{T}_\alpha] = 0, \quad (3.18)$$

$$[\widehat{T}_\alpha, \widehat{T}_\beta] = 0, \quad (3.19)$$

$$[\widehat{W}, \widehat{T}_\alpha] = 0, \quad (3.20)$$

inoltre essendo  $\widehat{H} = \widehat{H}_u + \widehat{W}$  queste relazioni ci garantiscono che  $\widehat{H}, \widehat{T}_1, \dots, \widehat{T}_p$  costituisca un insieme completo di operatori autoaggiunti che commutano. Le correzioni perturbative ottenute a partire da una perturbazione che preserva le simmetrie risultano molto simili a quelle del caso non degenero e valgono

$$h(a; 1) = \langle a_u; u | \widehat{W} | a_u; u \rangle, \quad (3.21)$$

$$h(a; 2) = \sum_{a'_u \notin A_{ui}} \frac{|\langle a'_u; u | \widehat{W} | a_u; u \rangle|^2}{h_{ui} - h_u(a'_u)}, \quad (3.22)$$

per gli autovalori, mentre per gli autovettori si ha

$$|a; 0\rangle = |a_u; u\rangle, \quad (3.23)$$

$$|a; 1\rangle = \sum_{a'_u \notin A_{ui}} |a'_u; u\rangle \frac{\langle a'_u; u | \widehat{W} | a_u; u \rangle}{h_{ui} - h_u(a'_u)}. \quad (3.24)$$

## 3.2 Applicabilità teoria perturbativa

In questa sezione sarà valutata l'applicabilità della teoria perturbativa al modello non relativistico dell'atomo idrogenoide. A questo fine dobbiamo innanzitutto determinare l'ordine di grandezza delle perturbazioni considerate e confrontarle con l'ordine di grandezza dei livelli energetici coulombiani (1.4) e la loro separazione, per i quali si ha

$$\overline{H}_u \sim \overline{\Delta H}_u \sim m_e c^2 (Z\alpha)^2, \quad (3.25)$$

dove  $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \simeq \frac{1}{137}$  è la costante di struttura fine.

L'ordine di grandezza della perturbazione  $\widehat{W}_{mv}$  legata alla variazione della massa relativistica dell'elettrone è facilmente determinabile, infatti osservando la (2.4) si nota che l'energia  $\overline{W}_{mv}$  è correlata all'energia cinetica dell'elettrone  $K = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} \simeq m_e c^2 (Z\alpha)^2$  e in particolare si ha  $\overline{W}_{mv} = \frac{K^2}{m_e c^2}$  perciò otteniamo che

$$\overline{W}_{mv} = m_e c^2 (Z\alpha)^4. \quad (3.26)$$

Per quanto riguarda la perturbazione  $\widehat{W}_{s-o}$ , legata all'interazione spin-orbita, esaminando la (2.19) otteniamo che  $\overline{W}_{s-o} \simeq \frac{Ze^2}{m_e^2 c^2} \frac{ls}{r^3}$ , perciò dobbiamo effettuare una stima dei valori di  $r$ ,  $l$  ed  $s$  dell'elettrone, per i quali si ha  $r \sim \frac{r_B}{Z}$  e  $l \sim s \sim \hbar$ . Otteniamo quindi che  $\overline{W}_{s-o} \simeq \frac{Z^4 e^2 \hbar^2}{m_e^2 c^2 r_B^3} = m_e c^2 Z^4 \left(\frac{e^8}{\hbar^4 c^4}\right)$ , dove nell'ultima uguaglianza è stato esplicitato il valore di  $r_B$ . Infine ricordando che  $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$  si ottiene che

$$\overline{W}_{s-o} = m_e c^2 (Z\alpha)^4. \quad (3.27)$$

Rimane da valutare solamente l'ordine di grandezza del termine di Darwin, che è particolare rispetto ai precedenti data la sua dipendenza da una delta di Dirac. L'ordine di grandezza di quest'ultima andrà a dipendere dal modulo quadro della funzione d'onda dell'elettrone nello stato considerato, calcolato nel punto in cui è centrata la delta. Perciò osservando la (2.30) otteniamo che  $\overline{W}_D \simeq \frac{Ze^2 \hbar^2}{m_e^2 c^2} |\phi(\mathbf{0})|^2$ . Per tutti gli stati dell'elettrone ad  $l > 0$  si ha che  $|\phi(\mathbf{0})|^2 = 0$ , perciò l'energia della perturbazione è pari a 0, se invece si considerano gli stati ad  $l = 0$  la funzione d'onda elettronica non si annulla nell'origine e si trova che  $|\phi(\mathbf{0})|^2 \simeq \left(\frac{Z}{r_B}\right)^3$  dai cui otteniamo che  $\overline{W}_D \simeq \frac{Z^4 e^2 \hbar^2}{m_e^2 c^2 r_B^3}$ , dunque per i calcoli effettuati nel caso dell'interazione spin-orbita ritroviamo che

$$\overline{W}_D = m_e c^2 (Z\alpha)^4. \quad (3.28)$$

Esaminando le (3.26-3.27-3.28) si nota immediatamente che tutte e tre le perturbazioni hanno lo stesso ordine di grandezza

$$\overline{W}_{mv} \simeq \overline{W}_{s-o} \simeq \overline{W}_D, \quad (3.29)$$

siamo perciò fisicamente legittimati a raggruppare le tre correzioni in una singola perturbazione che chiameremo perturbazione di struttura fine

$$\widehat{W}_{fs} = \widehat{W}_{mv} + \widehat{W}_{s-o} + \widehat{W}_D, \quad (3.30)$$

la quale avrà lo stesso ordine di grandezza delle singole

$$\overline{W}_{fs} = m_e c^2 (Z\alpha)^4. \quad (3.31)$$

Ora fintantochè  $Z\alpha \ll 1$ , condizione ragionevole per un atomo idrogenoide, le condizioni (3.2) di applicabilità della teoria perturbativa risultano rispettate poichè si ha

$$\overline{W}_{fs} \ll \overline{H}_u, \quad \overline{W}_{fs} \ll \overline{\Delta H}_u, \quad (3.32)$$

perciò il problema agli autovalori della hamiltoniana  $\widehat{H} = \widehat{H}_u + \widehat{W}_{fs}$ , che descrive l'atomo idrogenoide tenendo conto degli effetti relativistici, risulta trattabile perturbativamente attraverso il metodo spiegato nella sezione (3.1).

### 3.3 Calcolo autovalori perturbati

Prima di procedere al calcolo della correzione relativistica prevista sugli autovalori  $h(n; u)$  di  $\widehat{H}_u$  è importante fare la seguente considerazione. Lo spettro energetico dell'atomo idrogenoide consiste nella collezione di tutti gli autovalori  $h(n; u)$  i quali presentano però un livello di degenerazione pari a  $2n^2$ , perciò è chiaro che non si possa utilizzare la teoria perturbativa non degenera per risolvere il problema. Siamo dunque costretti ad optare per la teoria perturbativa degenera la quale è però facilmente applicabile soltanto se la perturbazione  $\widehat{W}_{fs}$  risulta preservare le simmetrie.

Affinchè  $\widehat{W}_{fs}$  preservi le simmetrie devono essere verificate le relazioni (3.18-3.19-3.20); considerando le autofunzioni  $|n, l, m_l, 1/2, m_s\rangle$  risolutive del problema imperturbato, troviamo che gli operatori con cui  $\widehat{W}_{fs}$  dovrebbe commutare affinché preservi le simmetrie sono  $\widehat{H}_u, \widehat{l}^2, \widehat{l}_3, \widehat{s}^2$  e  $\widehat{s}_3$ . Tuttavia provando a verificare se questo è vero, ci si accorge che il fattore  $\widehat{\mathbf{l}} \cdot \widehat{\mathbf{s}}$  presente nel termine di spin orbita non commuta con gli operatori  $\widehat{l}_3$  ed  $\widehat{s}_3$ , perciò pare che la teoria perturbativa che preserva le simmetrie non sia applicabile. Un metodo per risolvere questo problema è utilizzare una soluzione differente dalla  $|n, l, m_l, 1/2, m_s\rangle$  che non sia costituita da autoket degli operatori  $\widehat{l}_3$  ed  $\widehat{s}_3$ . Questo tipo di soluzione è la  $|n, l, 1/2, j, m_j\rangle$ , che è formata autoket simultanei degli operatori  $\widehat{H}_u, \widehat{l}^2, \widehat{s}^2, \widehat{j}^2$  e  $\widehat{j}_3$ , ognuno dei quali risulta commutare con  $\widehat{W}_{fs}$ ; in particolare per  $\widehat{j}_3$ , a differenza di

$\widehat{l}_3$  ed  $\widehat{s}_3$ , si trova infatti che

$$\begin{aligned}
\left[\widehat{\mathbf{l}} \cdot \widehat{\mathbf{s}}, \widehat{j}_3\right] &= \left[\sum_j \widehat{l}_j \widehat{s}_j, \widehat{l}_3 + \widehat{s}_3\right] = \sum_j \left\{ \left[\widehat{l}_j \widehat{s}_j, \widehat{l}_3\right] + \left[\widehat{l}_j \widehat{s}_j, \widehat{s}_3\right] \right\} \\
&= \sum_j \left\{ \widehat{l}_j \left[\widehat{s}_j, \widehat{l}_3\right] + \left[\widehat{l}_j, \widehat{l}_3\right] \widehat{s}_j + \widehat{l}_j \left[\widehat{s}_j, \widehat{s}_3\right] + \left[\widehat{l}_j, \widehat{s}_3\right] \widehat{s}_j \right\} \\
&= \sum_j \left\{ i\hbar \sum_k \epsilon_{j3k} \widehat{l}_k \widehat{s}_j + i\hbar \sum_k \epsilon_{j3k} \widehat{l}_j \widehat{s}_k \right\} \\
&= i\hbar \sum_j \sum_k \left\{ (\epsilon_{k3j} - \epsilon_{j3k}) \widehat{l}_j \widehat{s}_k \right\} = 0
\end{aligned} \tag{3.33}$$

e risulta quindi applicabile la teoria perturbativa che preserva le simmetrie.

Di tutte le possibili correzioni calcolabili con il metodo della teoria perturbativa a noi interessa soltanto la correzione al primo ordine  $h(n, l, 1/2, j; 1)$  prevista sugli autovalori imperturbati  $h(n; u)$  espressi nella (1.4); dobbiamo quindi eseguire il calcolo del seguente elemento di matrice

$$h(n, l, j; 1) = \langle n, l, 1/2, j, m_j | \widehat{W}_{fs} | n, l, 1/2, j, m_j \rangle. \tag{3.34}$$

Prima di proseguire è però importante ricordare che i ket  $|n, l, 1/2, j, m_j\rangle$  sono costituiti da una parte radiale  $|n, l; r\rangle$  ed una angolare  $|l, 1/2, j, m_j; a\rangle$  e vale dunque la seguente fattorizzazione

$$|n, l, 1/2, j, m_j\rangle = |n, l; r\rangle |l, 1/2, j, m_j; a\rangle. \tag{3.35}$$

Procediamo quindi ad eseguire il calcolo:

$$\begin{aligned}
h(n, l, j; 1) &= \langle n, l, 1/2, j, m_j | \widehat{W}_{fs} | n, l, 1/2, j, m_j \rangle \\
&= \langle l, 1/2, j, m_j; a | \langle n, l; r | \widehat{W}_{fs} | n, l; r \rangle | l, 1/2, j, m_j; a \rangle \\
&= \langle l, 1/2, j, m_j; a | \langle n, l; r | -\frac{(\widehat{\mathbf{p}}^2)^2}{8m_e^3 c^2} + \frac{Ze^2}{2m_e^2 c^2 |\widehat{\mathbf{q}}|^3} \widehat{\mathbf{l}} \cdot \widehat{\mathbf{s}} + \frac{\pi \hbar^2 Ze^2}{2m_e^2 c^2} \delta(\widehat{\mathbf{q}}) | n, l; r \rangle | l, 1/2, j, m_j; a \rangle \\
&= -\frac{1}{2m_e c^2} \langle l, 1/2, j, m_j; a | \langle n, l; r | \left( \frac{\widehat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} \right)^2 | n, l; r \rangle | l, 1/2, j, m_j; a \rangle \\
&+ \frac{Ze^2}{2m_e^2 c^2} \langle l, 1/2, j, m_j; a | \langle n, l; r | \frac{\widehat{\mathbf{l}} \cdot \widehat{\mathbf{s}}}{|\widehat{\mathbf{q}}|^3} | n, l; r \rangle | l, 1/2, j, m_j; a \rangle \\
&+ \frac{\pi \hbar^2 Ze^2}{2m_e^2 c^2} \langle l, 1/2, j, m_j; a | \langle n, l; r | \delta(\widehat{\mathbf{q}}) | n, l; r \rangle | l, 1/2, j, m_j; a \rangle.
\end{aligned}$$

Per proseguire il calcolo degli elementi di matrice va ricordato che nell'autospazio degli autovalori imperturbati  $h(n; u)$  l'energia cinetica dell'elettrone è esprimibile attraverso gli  $h(n; u)$  stessi e il potenziale coulombiano attraverso la seguente relazione

$$\frac{\widehat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} = \widehat{H}_u + \frac{Ze^2}{|\widehat{\mathbf{q}}|} = h(n; u) \widehat{1} + \frac{Ze^2}{|\widehat{\mathbf{q}}|}.$$

È inoltre necessario l'utilizzo delle relazioni  $\widehat{\mathbf{l}} \cdot \widehat{\mathbf{s}} = \frac{1}{2}(\widehat{j}^2 - \widehat{l}^2 - \widehat{s}^2)$  e  $|\widehat{\mathbf{q}}| = \widehat{r}$  ed infine dell'uguaglianza che lega la delta di Dirac radiale  $\delta(r)$  all'usuale delta cartesiana:

$$\delta(\mathbf{x}) = \frac{\delta(r)}{2\pi r^2}.$$

Tramite l'utilizzo delle precedenti relazioni otteniamo

$$\begin{aligned} h(n, l, j; 1) &= \\ &= -\frac{1}{2m_e c^2} \langle l, 1/2, j, m_j; a | \langle n, l; r | \left( h(n; u) \widehat{1} + \frac{Ze^2}{\widehat{r}} \right)^2 | n, l; r \rangle | l, 1/2, j, m_j; a \rangle \\ &+ \frac{Ze^2}{4m_e^2 c^2} \langle l, 1/2, j, m_j; a | \langle n, l; r | \frac{\widehat{j}^2 - \widehat{l}^2 - \widehat{s}^2}{\widehat{r}^3} | n, l; r \rangle | l, 1/2, j, m_j; a \rangle \\ &+ \frac{\hbar^2 Ze^2}{4m_e^2 c^2} \langle l, 1/2, j, m_j; a | \langle n, l; r | \frac{\delta(\widehat{r})}{\widehat{r}^2} | n, l; r \rangle | l, 1/2, j, m_j; a \rangle. \end{aligned}$$

È ora necessario applicare gli operatori ai rispettivi ket, iniziando da quelli angolari notiamo che solamente il secondo addendo contiene operatori che agiscono sui suddetti ket mentre i due rimanenti no, quindi ricordando che  $\langle l, 1/2, j, m_j; a | l, 1/2, j, m_j; a \rangle = 1$  e le relazioni (1.19-1.20-1.21), troviamo

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

Esplicitando ora il valore degli  $h(n; u)$  dato dalla (1.4) e utilizzando la relazione  $\langle n, l; r | \widehat{1} | n, l; r \rangle = \langle n, l; r | n, l; r \rangle = 1$ , si ha

$$\begin{aligned}
h(n, l, j; 1) = & \\
& - \frac{Z^4 e^4}{8r_B^2 m_e c^2 n^4} + \frac{Z^3 e^4}{2r_B m_e c^2 n^2} \langle n, l; r | \frac{1}{\widehat{r}} | n, l; r \rangle - \frac{Z^2 e^4}{2m_e c^2} \langle n, l; r | \frac{1}{\widehat{r}^2} | n, l; r \rangle \\
& + \frac{\hbar^2 Z e^2}{4m_e^2 c^2} \langle n, l; r | \frac{1}{\widehat{r}^3} | n, l; r \rangle [j(j+1) - l(l+1) - 3/4] \\
& + \frac{\hbar^2 Z e^2}{4m_e^2 c^2} \langle n, l; r | \frac{\delta(\widehat{r})}{\widehat{r}^2} | n, l; r \rangle.
\end{aligned} \tag{3.36}$$

Per concludere il calcolo è necessario determinare i vari valori di aspettazione radiali e a questo fine risulta estremamente utile la seguente relazione di Kramer

$$\begin{aligned}
\frac{\lambda}{4} [(2l+1)^2 - \lambda^2] \langle n, l; r | \widehat{r}^{\lambda-2} | n, l; r \rangle - (2\lambda+1) \frac{Z}{r_B} \langle n, l; r | \widehat{r}^{\lambda-1} | n, l; r \rangle \\
+ \frac{\lambda+1}{n^2} \frac{Z^2}{r_B^2} \langle n, l; r | \widehat{r}^\lambda | n, l; r \rangle = 0,
\end{aligned} \tag{3.37}$$

nella quale  $\lambda$  è un parametro reale a scelta. Ponendo  $\lambda = 0$  si ottiene

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

e si ottiene quindi facilmente il valore di aspettazione di  $\widehat{r}^{-1}$  che vale

$$\langle n, l; r | \widehat{r}^{-1} | n, l; r \rangle = \frac{1}{n^2} \frac{Z}{r_B}. \tag{3.38}$$

Ponendo ora  $\lambda = -1$  nella (3.37) otteniamo

$$-\frac{1}{4} [(2l+1)^2 - 1] \langle n, l; r | \widehat{r}^{-3} | n, l; r \rangle + \frac{Z}{r_B} \langle n, l; r | \widehat{r}^{-2} | n, l; r \rangle = 0$$

e possiamo quindi esprimere il valore di aspettazione di  $\widehat{r}^{-3}$  attraverso quello di  $\widehat{r}^{-2}$

$$\langle n, l; r | \widehat{r}^{-3} | n, l; r \rangle = \frac{4}{(2l+1)^2 - 1} \frac{Z}{r_B} \langle n, l; r | \widehat{r}^{-2} | n, l; r \rangle. \tag{3.39}$$

Sfortunatamente non è possibile calcolare  $\langle n, l; r | \widehat{r}^{-2} | n, l; r \rangle$  attraverso le relazioni di Kramer e dunque è necessario risolvere il seguente integrale

$$\begin{aligned}
\langle n, l; r | \widehat{r}^{-2} | n, l; r \rangle &= \int_0^\infty dr r^2 R_{nl}^*(r) \frac{1}{r^2} R_{nl}(r) = \int_0^\infty dr |R_{nl}(r)|^2 \\
&= \int_0^\infty dr \left( \frac{2Z}{r_B n} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \left( \frac{2Zr}{r_B n} \right)^{2l} e^{-\frac{2Zr}{r_B n}} \left| L_{2l+1}^{n-l-1} \left( \frac{2Zr}{r_B n} \right) \right|^2.
\end{aligned}$$



Si procede con la sostituzione  $x = \frac{2Zr}{r_B n}$  e si ottiene

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

Il calcolo di questo integrale è molto articolato e può essere completato seguendo l'appendice 3 del Bransden-Joachian [5], che porta al risultato di

$$\langle n, l; r | \widehat{r}^{-2} | n, l; r \rangle = \frac{Z^2}{r_B^2} \frac{1}{n^3(l+1/2)}. \quad (3.40)$$

Ora utilizzando la (3.39) troviamo facilmente che

$$\langle n, l; r | \widehat{r}^{-3} | n, l; r \rangle = \frac{Z^3}{r_B^3} \frac{1}{n^3 l(l+1/2)(l+1)}, \quad (3.41)$$

questa relazione tuttavia risulta valida solo per  $l > 0$  in quanto per  $l = 0$  presenta una singolarità. L'ultimo elemento di matrice di cui dobbiamo eseguire il calcolo è  $\langle n, l; r | \frac{\delta(\widehat{r})}{\widehat{r}^2} | n, l; r \rangle$ , che grazie alle proprietà della delta di Dirac risulta molto semplice

$$\langle n, l; r | \frac{\delta(\widehat{r})}{\widehat{r}^2} | n, l; r \rangle = \int_0^\infty dr r^2 R_{nl}^*(r) \frac{\delta(r)}{r^2} R_{nl}(r) = \int_0^\infty dr |R_{nl}(r)|^2 \delta(r) = \frac{1}{2} |R_{nl}(0)|^2.$$

Perciò essendo  $R_{nl}(0) \neq 0$  solo quando  $l = 0$ , l' elemento di matrice  $\langle n, l; r | \frac{\delta(\widehat{r})}{\widehat{r}^2} | n, l; r \rangle$ , corrispettivo del termine di Darwin, dà un contributo solo per gli orbitali s dove si ha  $l = 0$ , mentre per tutti gli altri orbitali dell'atomo idrogenoide il contributo risulta nullo. Ponendo nella (1.6)  $r = 0$  ed  $l = 0$  si ottiene  $|R_{n0}(0)|^2 = \frac{4Z^3}{r_B^3} \frac{1}{n^3} |L_{n-1}^1(0)|^2$  ed occorre dunque valutare il comportamento nell'origine dei polinomi associati di Laguerre. Una relazione utile a questo fine è la seguente

$$L_q^p(0) = \frac{\Gamma(q+p+1)}{\Gamma(q+1)\Gamma(p+1)}, \quad (3.42)$$

nella quale ponendo  $p = 1$  e  $q = n - 1$  troviamo

$$L_{n-1}^1(0) = \frac{\Gamma(n+1)}{\Gamma(n)\Gamma(2)} = \frac{n!}{(n-1)!} = n, \quad (3.43)$$

da cui otteniamo infine

$$\langle n, l; r | \frac{\delta(\widehat{r})}{\widehat{r}^2} | n, l; r \rangle = \frac{2Z^3}{r_B^3} \frac{\delta_{l,0}}{n^3}. \quad (3.44)$$

Sostituendo ora nella (3.36) i valori di aspettazione radiali appena calcolati otteniamo

$$\begin{aligned}
h(n, l, j; 1) = & \\
& - \frac{Z^4 e^4}{8r_B^2 m_e c^2} \frac{1}{n^4} + \frac{Z^4 e^4}{2r_B^2 m_e c^2} \frac{1}{n^4} - \frac{Z^4 e^4}{2r_B^2 m_e c^2} \frac{1}{n^3(l+1/2)} \\
& + \frac{\hbar^2 Z e^4}{4r_B^3 m_e^2 c^2} \frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{n^3 l(l+1/2)(l+1)} \\
& + \frac{\hbar^2 Z^4 e^2}{2r_B^3 m_e^2 c^2} \frac{\delta_{l,0}}{n^3},
\end{aligned} \tag{3.45}$$

dove raccogliendo i termini ed esplicitandoli rispetto alla costante di struttura fine  $\alpha$  piuttosto che rispetto al raggio di Bohr  $r_B$ , si ha

$$\begin{aligned}
h(n, l, j; 1) = & \frac{m_e c^2}{2} (Z\alpha)^4 \left[ \frac{3}{4n^4} - \frac{1}{n^3(l+1/2)} + \frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{2n^3 l(l+1/2)(l+1)} + \frac{\delta_{l,0}}{n^3} \right] \\
= & E_0 (Z\alpha)^2 \left[ \frac{3}{4n^4} - \frac{1}{n^3(l+1/2)} + \frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{2n^3 l(l+1/2)(l+1)} + \frac{\delta_{l,0}}{n^3} \right],
\end{aligned} \tag{3.46}$$

in cui è stato espresso il valore  $E_0 = \frac{1}{2} m_e c^2 (Z\alpha)^2$ , che identifica l'energia di legame dell'elettrone nello stato fondamentale. L'espressione (3.46) presenta tuttavia una problematica, in quanto per  $l = 0$  è fisicamente ragionevole assumere che il termine di spin orbita

$$E_{s-o} = E_0 (Z\alpha)^2 \frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{2n^3 l(l+1/2)(l+1)} \tag{3.47}$$

dia un contributo nullo, tuttavia la singolarità prodotta dal denominatore a causa del termine (3.41) rende il risultato finito e non pari a 0 producendo quindi uno shift energetico anomalo. In particolare ponendo  $j = l + 1/2$  nella (3.47) otteniamo

$$\begin{aligned}
E_{s-o}(n, l, j) \Big|_{j=l+1/2} = & E_0 (Z\alpha)^2 \frac{(l+1/2)(l+3/2) - l(l+1) - 3/4}{2n^3 l(l+1/2)(l+1)} \\
= & E_0 (Z\alpha)^2 \frac{1}{2n^3(l+1/2)(l+1)},
\end{aligned} \tag{3.48}$$

dove è stato escluso il caso  $j = l - 1/2$  in quanto non compatibile con un valore di  $l = 0$ . Ponendo ora  $l = 0$  si trova che

$$E_{s-o}(n, 0, j) = E_0 (Z\alpha)^2 \frac{1}{n^3} \tag{3.49}$$

ed è facile riconoscere che l'espressione risulta identica alla correzione prodotta dal termine di Darwin  $E_0 (Z\alpha)^2 \frac{\delta_{l,0}}{n^3}$  quando  $l = 0$ . A causa di questa coincidenza siamo legittimati ad eliminare il termine di Darwin dalla relazione (3.46), in quanto questo si annulla

autonomamente per  $l > 0$  mentre viene riprodotto dal termine di spin orbita quando  $l = 0$ ; abbiamo quindi

$$h(n, l, j; 1) = E_0(Z\alpha)^2 \left[ \frac{3}{4n^4} - \frac{1}{n^3(l+1/2)} + \frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{2n^3l(l+1/2)(l+1)} \right]. \quad (3.50)$$

L'espressione (3.50) può essere ulteriormente semplificata: consideriamo il termine

$$f(j, l) = -\frac{1}{(l+1/2)} + \frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{2l(l+1/2)(l+1)} = \frac{j(j+1) - 3l(l+1) - 3/4}{2l(l+1/2)(l+1)}, \quad (3.51)$$

che è stato ottenuto raccogliendo il fattore  $\frac{1}{n^3}$  tra il secondo ed il terzo addendo all'interno delle parentesi quadre, ed esprimiamo al suo interno  $l$  in funzione di  $j$ . Le possibili scelte sono due e sono  $l = j - 1/2$  oppure  $l = j + 1/2$ ; inserendo la prima otteniamo

$$\begin{aligned} f(j, l)|_{l=j-1/2} &= \frac{j(j+1) - 3(j-1/2)(j+1/2) - 3/4}{2(j-1/2)j(j+1/2)} \\ &= \frac{-2j^2 + j}{2(j-1/2)j(j+1/2)} = \frac{-1}{j+1/2}, \end{aligned} \quad (3.52)$$

mentre utilizzando l'altra opzione troviamo

$$\begin{aligned} f(j, l)|_{l=j+1/2} &= \frac{j(j+1) - 3(j+1/2)(j+3/2) - 3/4}{2(j+1/2)(j+1)(j+3/2)} \\ &= \frac{-2j^2 - 5j - 3}{2(j+1/2)(j+1)(j+3/2)} = \frac{-1}{j+1/2}. \end{aligned} \quad (3.53)$$

Sorprendentemente si arriva allo stesso risultato, che inserito nella (3.50) ci fornisce l'espressione più compatta che descrive le correzioni di struttura fine

$$h(n, j; 1) = E_0(Z\alpha)^2 \left[ \frac{3}{4n^4} - \frac{1}{n^3(j+1/2)} \right] \quad (3.54)$$

Sommando ora agli autovalori imperturbati l'espressione finale (3.54), si ottiene finalmente il valore corretto dei livelli energetici dell'atomo idrogenoide

$$\begin{aligned} E_{n,j} &= h(n; u) + h(n, j; 1) \\ &= -\frac{E_0}{n^2} + E_0(Z\alpha)^2 \left[ \frac{3}{4n^4} - \frac{1}{n^3(j+1/2)} \right] \\ &= -\frac{E_0}{n^2} \left\{ 1 + (Z\alpha)^2 \left[ \frac{1}{n(j+1/2)} - \frac{3}{4n^2} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (3.55)$$

Osservando la (3.46) e comparandola con la (3.54) notiamo che la dipendenza dal numero quantico  $l$  era soltanto fittizia, poichè la correzione finale dipende soltanto

dai numeri quantici  $n$  e  $j$ ; perciò l'applicazione della perturbazione  $\widehat{W}_{f_s}$  ha rimosso la degenerazione che era presente in  $j$  ma non quella presente in  $l$ . Quantifichiamo ora il livello di degenerazione presente sui livelli energetici perturbati (3.55), ovvero il numero di autoket linearmente indipendenti  $|n, l, j, m_j\rangle$  associati allo stesso autovalore energetico  $E_{n,j}$ . Essendo gli autovalori  $E_{n,j}$  indipendenti da  $m_j$  la degenerazione minima per  $E_{n,j}$  risulta essere  $2j+1$ , in quanto ad  $n$  e  $j$  fissati  $m_j$  può assumere  $2j+1$  valori. Gli autovalori  $E_{n,j}$  sono inoltre indipendenti da  $l$  e dobbiamo quindi considerare come  $l$  possa variare fissando  $n$  e  $j$ . Sappiamo che  $0 \leq l \leq n-1$  e che  $|l-1/2| \leq j \leq l+1/2$  perciò si ha che  $1/2 \leq j \leq n-1/2$ . Nel range  $1/2 \leq j < n-1/2$  ogni valore di  $j$  può corrispondere a due possibili valori di  $l$  e questo alza con un fattore 2 il livello di degenerazione di  $E_{n,j}$ . Il caso limite in cui  $j = n-1/2$  risulta invece possibile solamente quanto  $l = n-1$  e corrisponde quindi ad un singolo valore di  $l$ , lasciando immutato il livello di degenerazione minimo di  $E_{n,j}$ , che risulta pari a  $2n$  se si inserisce  $j = n-1/2$  all'interno di  $2j+1$ . Ricapitolando abbiamo

$$\begin{cases} \deg(E_{n,j}) = 2(2j+1) & \text{se } 1/2 \leq j < n-1/2 \\ \deg(E_{n,j}) = 2n & \text{se } j = n-1/2 \end{cases} . \quad (3.56)$$

Queste relazioni sono verificate in quanto sommando i livelli di degenerazione rimossi da  $j$  riotteniamo il livello di degenerazione  $2n^2$  degli autovalori energetici imperturbati:

$$\left[ \sum_{j=1/2}^{n-3/2} 2(2j+1) \right] + 2n = [2n^2 - 2n] + 2n = 2n^2.$$

Lo splitting dei livelli energetici prodotto dalla rimozione della degenerazione in  $j$  è illustrato in (Figura 3.1).

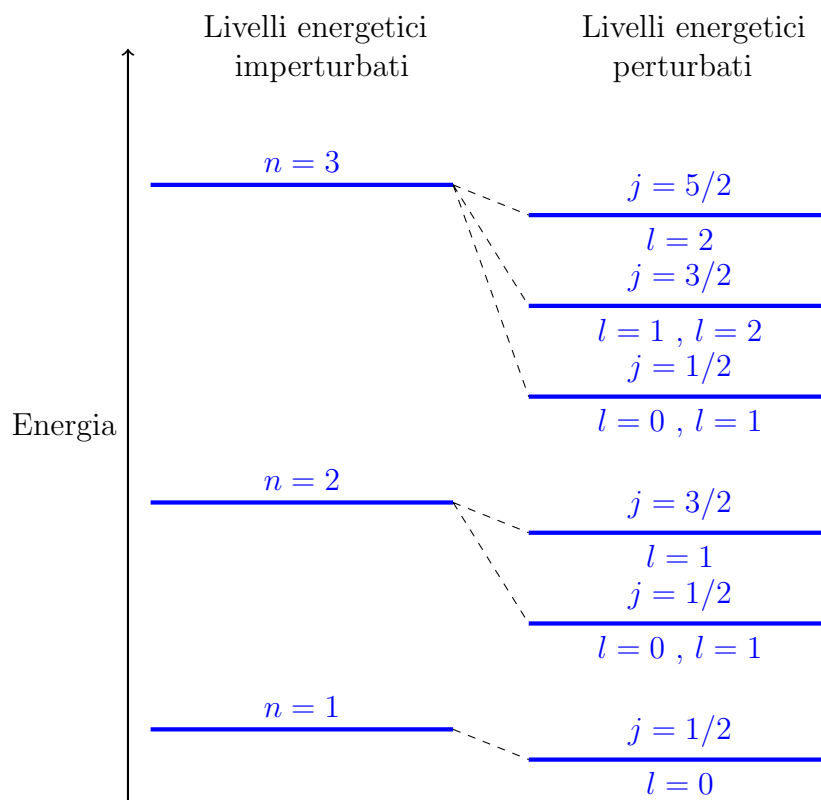


Figura 3.1: Spettro energetico imperturbato e di struttura fine, fino ad  $n = 3$  (non in scala).

# Capitolo 4

## Correzioni aggiuntive

A solo scopo di completezza, saranno trattate senza pretesa di esaustività delle ulteriori correzioni, le quali hanno un ordine di grandezza molto più basso delle correzioni di struttura fine e rifiniscono la teoria in modo da poter riprodurre a livello teorico le osservazioni spettroscopiche effettuate sugli atomi di idrogeno isolati. Per semplicità ci limiteremo a trattare solo il caso dell'atomo di idrogeno, ovvero quando  $Z = 1$ .

### 4.1 Lamb shift

L'effetto noto come Lamb shift è un fenomeno di teoria quantistica dei campi. Si genera dall'interazione presente tra il campo quantizzato degli elettroni e quello dei fotoni, attraverso i diagrammi di Feynman a loop previsti dall'elettrodinamica quantistica. Il Lamb shift rimuove la degenerazione presente in  $l$  e l'entità della correzione è significativa per gli stati ad  $l = 0$  mentre è molto piccola per gli stati con  $l > 0$ . L'espressione che quantifica lo shift energetico, per  $l = 0$ , vale

$$\Delta E_{Lamb} = m_e c^2 \alpha^5 \frac{1}{4n^3} \{k(n, 0)\}, \quad (4.1)$$

dove  $k(n, 0)$  è un fattore numerico che al variare di  $n$  spazia tra un valore minimo di 12,7 ed uno massimo di 13,2. Per  $l > 0$  l'espressione invece si complica e si ha

$$\Delta E_{Lamb} = m_e c^2 \alpha^5 \frac{1}{4n^3} \left\{ k(n, l) \pm \frac{1}{\pi(j + 1/2)(l + 1/2)} \right\} \quad \text{con } j = l \pm 1/2, \quad (4.2)$$

dove in questo caso il fattore numerico  $k(n, l)$  risulta molto piccolo, in particolare si trova che  $k(n, l)|_{l>0} < 0,05$ .

Si noti che lo shift energetico prodotto dal Lamb shift è proporzionale ad  $\alpha^5$  e quindi è circa 2 ordini di grandezza inferiore alle correzioni di struttura fine che vanno invece come  $\alpha^4$ .

## 4.2 Struttura iperfine

La struttura iperfine dell'atomo di idrogeno è un effetto elettromagnetico che emerge dall'interazione tra il momento angolare totale  $\mathbf{j}$  dell'elettrone e il momento angolare di spin  $\mathbf{i}$  relativo al nucleo dell'atomo; per semplicità considereremo il caso del prozio, ovvero di un nucleo costituito da un protone e nessun neutrone. In analogia al caso dei momenti angolari  $\mathbf{l}$ ,  $\mathbf{s}$  e  $\mathbf{j}$ , anche ad  $\mathbf{i}$  è associato un operatore autoaggiunto  $\hat{\mathbf{i}}$ ; inoltre le funzioni d'onda nucleari  $|i, m_i\rangle$  risultano autofunzioni degli operatori  $\hat{\mathbf{i}}^2$ ,  $\hat{i}_3$  e si hanno le seguenti relazioni agli autovalori

$$\hat{\mathbf{i}}^2 |i, m_i\rangle = |i, m_i\rangle \hbar^2 i(i+1), \quad (4.3)$$

$$\hat{i}_3 |i, m_i\rangle = |i, m_i\rangle \hbar m_i. \quad (4.4)$$

Attraverso il momento angolare  $\hat{\mathbf{i}}$  possiamo definire il momento di dipolo magnetico  $\hat{\boldsymbol{\mu}}_n$  del nucleo, che vale

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_n = \frac{eg_p}{2m_p c} \hat{\mathbf{i}}, \quad (4.5)$$

dove  $g_p$  rappresenta il fattore giromagnetico nucleare ed  $m_p$  la massa del protone. Nel sistema di riferimento dell'elettrone viene allora percepito un campo magnetico  $\mathbf{B}_n$  generato dal nucleo che gli orbita attorno, in notazione operatoriale si ha che

$$\hat{\mathbf{B}}_n = \frac{1}{\hat{r}^3} \left[ 3 \frac{(\hat{\boldsymbol{\mu}}_n \cdot \hat{\mathbf{r}}) \hat{\mathbf{r}}}{\hat{r}^2} - \hat{\boldsymbol{\mu}}_n \right] + \frac{8\pi}{3} \delta(\hat{\mathbf{r}}) \hat{\boldsymbol{\mu}}_n. \quad (4.6)$$

Dato che anche l'elettrone possiede un momento magnetico  $\hat{\boldsymbol{\mu}}_e = -\frac{e}{m_e c} \hat{\mathbf{s}}$ , è perciò presente una energia di accoppiamento tra  $\hat{\boldsymbol{\mu}}_e$  e il campo magnetico  $\hat{\mathbf{B}}_n$ , che vale

$$\begin{aligned} \hat{H}_{hfs} &= -\hat{\boldsymbol{\mu}}_e \cdot \hat{\mathbf{B}}_n \\ &= \frac{e^2 g_p}{2m_e m_p c^2} \left\{ \frac{1}{\hat{r}^3} \left[ 3 \frac{(\hat{\mathbf{i}} \cdot \hat{\mathbf{r}})(\hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{r}})}{\hat{r}^2} - \hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{i}} \right] + \frac{8\pi}{3} \delta(\hat{\mathbf{r}}) \hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{i}} \right\}. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Analogamente alle perturbazioni relativistiche trattate precedentemente, anche la correzione  $\hat{H}_{hfs}$  risulta trattabile attraverso la teoria perturbativa che preserva le simmetrie, tuttavia come nel caso del termine di spin-orbita occorre definire un nuovo momento angolare, che commuti con  $\hat{H}_{hfs}$ , in quanto  $\hat{j}_3$  non commuta con i termini  $\hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{i}}$ . Occorre quindi introdurre il momento angolare atomico totale  $\hat{\mathbf{f}} = \hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}}$ ; i corrispettivi operatori  $\hat{\mathbf{f}}^2$  e  $\hat{f}_3$  risultano commutare con  $\hat{H}_{hfs}$  e introducono due nuovi numeri quantici  $f$  ed  $m_f$ , attraverso le seguenti relazioni agli autovalori

$$\hat{\mathbf{f}}^2 |n, l, 1/2, j, i, f, m_f\rangle = |n, l, 1/2, j, i, f, m_f\rangle \hbar^2 f(f+1), \quad (4.8)$$

$$\hat{f}_3 |n, l, 1/2, j, i, f, m_f\rangle = |n, l, 1/2, j, i, f, m_f\rangle \hbar m_f, \quad (4.9)$$

dove  $|n, l, 1/2, j, i, f, m_f\rangle$  è una nuova base ortonormale di autoket opportuna. Essendo il protone una particella a spin  $1/2$ , il numero quantico  $f$  può assumere solo i due valori  $j + 1/2$  e  $j - 1/2$ ; perciò l'energia associata ad un set fissato di autovalori  $n, l$  e  $j$ , subirà una separazione in due livelli differenti, dovuta alla orientazione parallela o antiparallela dello spin nucleare rispetto a quello dell'elettrone. Tralasciando l'applicazione della teoria perturbativa, il risultato finale, come per il Lamb shift, si divide nel caso ad  $l = 0$  e nel caso ad  $l > 0$ . Per  $l = 0$  abbiamo

$$\Delta E_{hfs} = m_e c^2 \alpha^4 \left( \frac{m_e}{m_p} \right) \frac{2g_p}{3n^3} [f(f+1) - 3/2], \quad (4.10)$$

mentre per  $l > 0$  si ha

$$\Delta E_{hfs} = m_e c^2 \alpha^4 \left( \frac{m_e}{m_p} \right) \frac{g_p}{4n^3} \frac{\pm 1}{(f+1/2)(l+1/2)} \quad \text{con} \quad f = j \pm 1/2. \quad (4.11)$$

È importante notare che come per le perturbazioni di struttura fine, la correzione dovuta alla struttura iperfine sia proporzionale ad  $\alpha^4$ , tuttavia quest'ultima è soppressa dal fattore  $\frac{m_e}{m_p}$  il quale abbassa lo shift energetico di circa 3 ordini di grandezza.

I livelli energetici che tengono conto del Lamb shift e della struttura iperfine sono illustrati in (Figura 4.1).



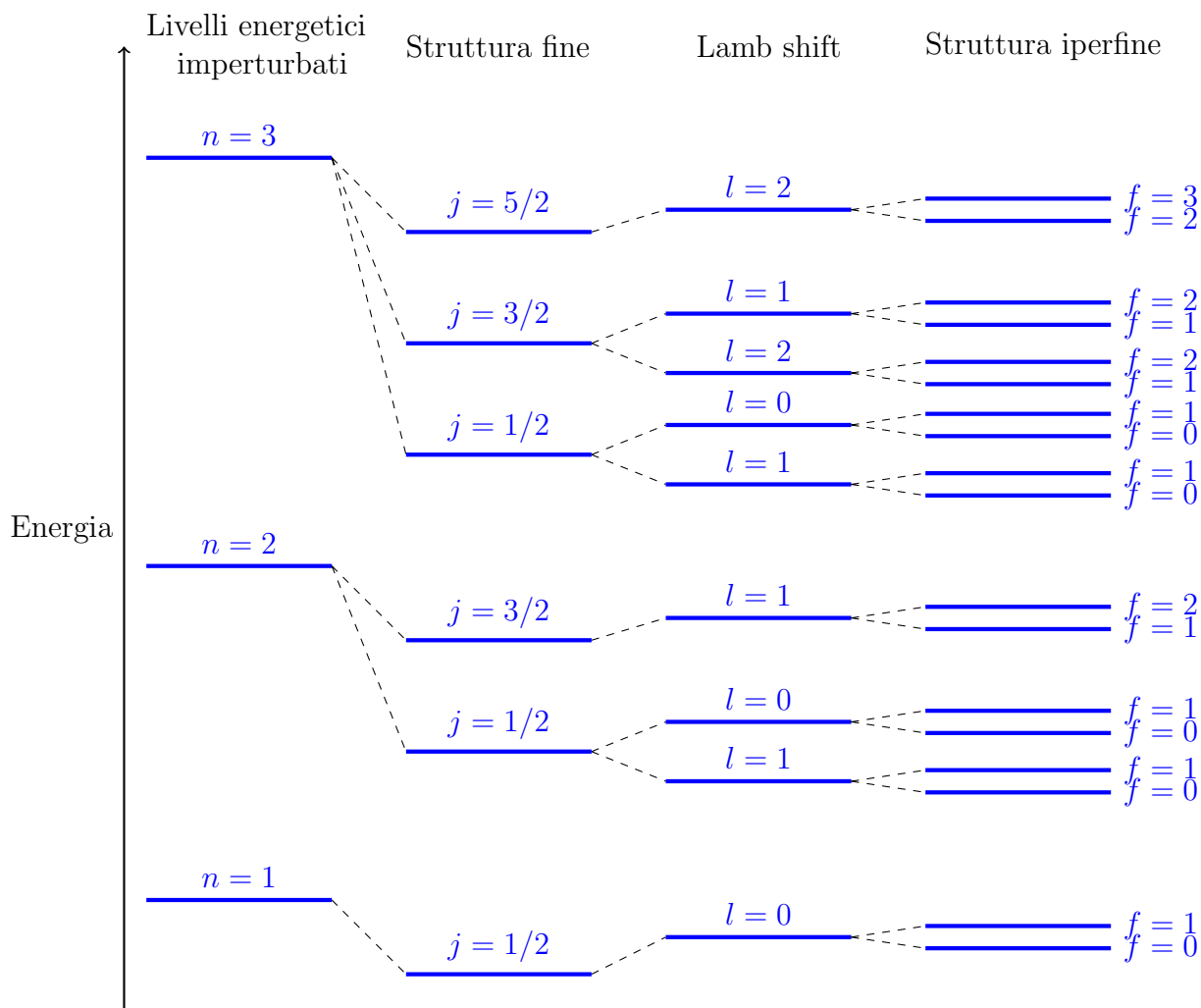


Figura 4.1: Spettro energetico completo dell'atomo idrogenoide, fino ad  $n = 3$  (non in scala).

# Appendice A

## Precessione di Thomas

La precessione di Thomas è un esempio di conseguenza cinematica dovuta alla non commutatività delle trasformazioni di Lorentz. Consideriamo un elettrone che si muove con velocità  $\mathbf{v}$  rispetto al sistema di riferimento inerziale del laboratorio. Il sistema di riferimento solidale all'elettrone è allora definito, rispetto a quello del laboratorio, come una sequenza di sistemi di riferimento inerziali la cui origine  $\mathbf{O}$  del successivo si muove ad ogni istante con la velocità dell'elettrone. Definiamo allora la velocità del sistema di riferimento dell'elettrone rispetto a quello del laboratorio con  $\mathbf{v}(t) = \boldsymbol{\beta}c$  al tempo  $t$  del laboratorio, mentre con  $\mathbf{v}(t + \delta t) = (\boldsymbol{\beta} + \delta\boldsymbol{\beta})c$  al tempo  $t + \delta t$  del laboratorio. La connessione tra le coordinate del sistema a riposo dell'elettrone e del sistema del laboratorio sarà definita attraverso una opportuna trasformazione di lorentz  $A_{boost}$ , al tempo  $t$  avremo

$$\mathbf{x}' = A_{boost}(\boldsymbol{\beta})\mathbf{x}, \quad (\text{A.1})$$

mentre al tempo  $t + \delta t$  si ha

$$\mathbf{x}'' = A_{boost}(\boldsymbol{\beta} + \delta\boldsymbol{\beta})\mathbf{x}. \quad (\text{A.2})$$

Siamo interessati alla connessione tra i due successivi sistemi di riferimento inerziali dell'elettrone:  $\mathbf{x}'$  al tempo  $t$  e  $\mathbf{x}''$  al tempo  $t + \delta t$ . la relazione vale

$$\mathbf{x}'' = A_T\mathbf{x}', \quad (\text{A.3})$$

dove

$$A_T = A_{boost}(\boldsymbol{\beta} + \delta\boldsymbol{\beta})A_{boost}^{-1}(\boldsymbol{\beta}) = A_{boost}(\boldsymbol{\beta} + \delta\boldsymbol{\beta})A_{boost}(-\boldsymbol{\beta}). \quad (\text{A.4})$$

Per alleggerire i calcoli conviene scegliere adeguatamente la posizione degli assi del sistema di riferimento del laboratorio, in particolare posizioneremo l'asse  $\mathbf{e}_1$  parallelo al vettore  $\boldsymbol{\beta}$  al tempo  $t$ , mentre sceglieremo il secondo asse  $\mathbf{e}_2$  in modo tale che la variazione  $\delta\boldsymbol{\beta}$  giaccia nel piano spaziato da  $\mathbf{e}_1$  ed  $\mathbf{e}_2$ .

Così facendo troviamo che

$$A_{boost}(-\boldsymbol{\beta}) = \begin{pmatrix} \gamma & \gamma\boldsymbol{\beta} & 0 & 0 \\ \gamma\boldsymbol{\beta} & \gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.5})$$

e, mantenendo solo i termini di primo ordine in  $\delta\boldsymbol{\beta}$ , che

$$A_{boost}(\boldsymbol{\beta} + \delta\boldsymbol{\beta}) = \begin{pmatrix} \gamma + \gamma^3\boldsymbol{\beta}\delta\boldsymbol{\beta}_1 & -(\gamma\boldsymbol{\beta} + \gamma^3\delta\boldsymbol{\beta}_1) & -\gamma\delta\boldsymbol{\beta}_2 & 0 \\ -(\gamma\boldsymbol{\beta} + \gamma^3\delta\boldsymbol{\beta}_1) & \gamma + \gamma^3\boldsymbol{\beta}\delta\boldsymbol{\beta}_1 & \left(\frac{\gamma-1}{\beta}\right)\delta\boldsymbol{\beta}_2 & 0 \\ -\gamma\delta\boldsymbol{\beta}_2 & \left(\frac{\gamma-1}{\beta}\right)\delta\boldsymbol{\beta}_2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.6})$$

Dunque dalla (A.4) otteniamo che

$$A_T = \begin{pmatrix} 1 & -\gamma^2\delta\boldsymbol{\beta}_1 & -\gamma\delta\boldsymbol{\beta}_2 & 0 \\ -\gamma^2\delta\boldsymbol{\beta}_1 & 1 & \left(\frac{\gamma-1}{\beta}\right)\delta\boldsymbol{\beta}_2 & 0 \\ -\gamma\delta\boldsymbol{\beta}_2 & -\left(\frac{\gamma-1}{\beta}\right)\delta\boldsymbol{\beta}_2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.7})$$

La matrice  $A_T$  rappresenta una trasformazione di Lorentz infinitesima che può essere riscritta in termini delle matrici  $\mathbf{S}$  e  $\mathbf{K}$ , si ha

$$A_T = I - \frac{\gamma-1}{\beta^2}(\boldsymbol{\beta} \times \delta\boldsymbol{\beta}) \cdot \mathbf{S} - (\gamma^2\delta\boldsymbol{\beta}_{\parallel} + \gamma\delta\boldsymbol{\beta}_{\perp}) \cdot \mathbf{K}, \quad (\text{A.8})$$

dove  $\delta\boldsymbol{\beta}_{\parallel}$  e  $\delta\boldsymbol{\beta}_{\perp}$  sono le componenti parallele e perpendicolari di  $\delta\boldsymbol{\beta}$  rispetto a  $\boldsymbol{\beta}$ , mentre le matrici  $\mathbf{S}$  e  $\mathbf{K}$  sono definite come

$$S_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.9})$$

$$K_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad K_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad K_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.10})$$

Al primo ordine in  $\delta\boldsymbol{\beta}$ , la (A.8) è equivalente a

$$A_T = A_{boost}(\delta\mathbf{b})R(\delta\boldsymbol{\Omega}) = R(\delta\boldsymbol{\Omega})A_{boost}(\delta\mathbf{b}), \quad (\text{A.11})$$

dove

$$A_{boost}(\delta\mathbf{b}) = I - \delta\mathbf{b} \cdot \mathbf{K}, \quad (\text{A.12})$$

$$R(\delta\mathbf{\Omega}) = I - \delta\mathbf{\Omega} \cdot \mathbf{S}, \quad (\text{A.13})$$

sono rispettivamente un boost e una rotazione infinitesimi che commutano, mentre

$$\delta\mathbf{b} = \gamma^2 \delta\boldsymbol{\beta}_{\parallel} + \gamma \delta\boldsymbol{\beta}_{\perp}, \quad (\text{A.14})$$

$$\delta\mathbf{\Omega} = \left( \frac{\gamma^2 - 1}{\beta^2} \right) \boldsymbol{\beta} \times \delta\boldsymbol{\beta} = \left( \frac{\gamma^2}{\gamma + 1} \right) \boldsymbol{\beta} \times \delta\boldsymbol{\beta}. \quad (\text{A.15})$$

Dunque il boost di Lorentz puro (A.2) verso il sistema di riferimento con velocità  $c(\boldsymbol{\beta} + \delta\boldsymbol{\beta})$  risulta equivalente ad un boost (A.1) verso un sistema di riferimento con velocità  $c(\boldsymbol{\beta})$  susseguito da una trasformazione di Lorentz infinitesima che consiste in un boost con velocità  $c\delta\mathbf{b}$  e una rotazione  $\delta\mathbf{\Omega}$ . Tuttavia interpretando il sistema di riferimento in moto come sequenza di sistemi di riferimento a riposo dell'elettrone, le equazioni del moto non relativistiche reggono solamente se l'evoluzione del sistema di riferimento fermo dell'elettrone è descritta da boost infinitesimi senza rotazioni. Consideriamo allora le coordinate del sistema di riferimento a riposo al tempo  $t + \delta t$  che siano date a partire da sistema al tempo  $t$ , attraverso un boost  $A_{boost}(\delta\mathbf{b})$  invece che una trasformazione  $A_T$ . Denotando queste coordinate con  $\mathbf{x}'''$  abbiamo

$$\mathbf{x}''' = A_{boost}(\delta\mathbf{b})\mathbf{x}'. \quad (\text{A.16})$$

Utilizzando la (A.11), la (A.8) e la (A.1) possiamo esprimere  $\mathbf{x}'''$  attraverso le coordinate del laboratorio come

$$\mathbf{x}''' = R(-\delta\mathbf{\Omega})A_{boost}(\boldsymbol{\beta} + \delta\boldsymbol{\beta})\mathbf{x}. \quad (\text{A.17})$$

Il sistema coordinate  $\mathbf{x}'''$  risulta allora ruotato di  $-\delta\mathbf{\Omega}$  rispetto al sistema di coordinate  $\mathbf{x}''$ , perciò se un vettore fisico  $\mathbf{G}$  presenta un tasso di variazione  $(d\mathbf{G}/dt)_{rest}$  nel sistema di riferimento a riposo, la precessione degli assi del sistema rispetto agli assi del sistema di riferimento del laboratorio è definita attraverso

$$\left( \frac{d\mathbf{G}}{dt} \right)_{lab} = \left( \frac{d\mathbf{G}}{dt} \right)_{rest} + \boldsymbol{\omega}_T \times \mathbf{G}, \quad (\text{A.18})$$

dove  $\boldsymbol{\omega}_T$  è il vettore velocità angolare di Thomas che vale

$$\boldsymbol{\omega}_T = - \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\delta\mathbf{\Omega}}{\delta t} = \frac{\gamma^2}{\gamma + 1} \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{v}}{c^2}, \quad (\text{A.19})$$

dove  $\mathbf{a}$  rappresenta l'accelerazione presente nel sistema di riferimento del laboratorio.

# Appendice B

## Calcolo di integrali angolari rilevanti

Sia  $\mathbf{n}$  un versore variabile in tutta la sfera unitaria  $|\mathbf{n}| = 1$ , dato che l'angolo solido totale è  $4\pi$  si chiaramente che

$$\oint d^2n = 4\pi \quad (\text{B.1})$$

e per un vettore generico  $\mathbf{a}$  si ha

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

inoltre dato che  $\mathbf{a}$  è arbitrario, la (B.2) ci garantisce che

$$\oint d^2n \mathbf{n} = \mathbf{0}. \quad (\text{B.3})$$

Per due vettori arbitrari  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{b}$  abbiamo invece che

$$\oint d^2n \mathbf{n} \mathbf{n} \cdot \mathbf{a} \mathbf{b} = \alpha \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \quad (\text{B.4})$$

dove  $\alpha$  è un fattore numerico, il cui valore può essere determinato in questo modo: consideriamo un secondo versore  $\mathbf{k}$  e poniamo  $\mathbf{a} = \mathbf{b} = \mathbf{k}$ , allora

$$\oint d^2n \mathbf{n} \mathbf{n} \cdot \mathbf{k} \mathbf{k} = \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_{-\pi}^\pi d\phi \cos^2\theta = \frac{2\pi}{3} [-\cos^3\theta]_0^\pi = \frac{4\pi}{3} \quad (\text{B.5})$$

perciò si ha  $\alpha = \frac{4\pi}{3}$ , inoltre essendo  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{b}$  arbitrari otteniamo che

$$\oint d^2n \mathbf{n} \mathbf{n} = \frac{4\pi}{3} \mathbf{1}. \quad (\text{B.6})$$

Per l'isotropia della distribuzione  $\rho$  sulle deviazioni  $\boldsymbol{\xi}$ , si ha  $\rho(\boldsymbol{\xi}) = r(|\boldsymbol{\xi}|)$ ; inoltre dato che il modulo di  $\boldsymbol{\xi}$  non può essere maggiore di  $r_c$  abbiamo che  $r(|\boldsymbol{\xi}|) \simeq 0$  per  $|\boldsymbol{\xi}| \gg r_c$ .

Scrivendo  $\boldsymbol{\xi} = \xi \mathbf{n}$ , con  $\xi = |\boldsymbol{\xi}|$  e  $\mathbf{n} = \boldsymbol{\xi}_1$ ; per ogni funzione  $f(\boldsymbol{\xi})$  si ha

$$\langle f(\boldsymbol{\xi}) \rangle = \oint d^2 n \int_0^\infty d\xi \xi^2 r f(\xi \mathbf{n}). \quad (\text{B.7})$$

Dato che la distribuzione è necessariamente normalizzata, abbiamo

$$\langle 1 \rangle = \oint d^2 n \int_0^\infty d\xi \xi^2 r = 1, \quad (\text{B.8})$$

che dimostra la (2.23). per la (B.3) inoltre si ha

$$\langle \boldsymbol{\xi} \rangle = \oint d^2 n \mathbf{n} \int_0^\infty d\xi \xi^3 r = \mathbf{0}, \quad (\text{B.9})$$

che dimostra la (2.24). infine per la (B.6) risulta che

$$\langle \boldsymbol{\xi} \boldsymbol{\xi} \rangle = \oint d^2 n \mathbf{n} \mathbf{n} \int_0^\infty d\xi \xi^4 r = \frac{\gamma r_c^2}{4} \mathbf{1}, \quad (\text{B.10})$$

che prova la (2.25), dove  $\gamma$  è un costante adimensionale che vale

$$\gamma = \frac{16\pi}{3r_c^2} \int_0^\infty d\xi \xi^4 r. \quad (\text{B.11})$$

Per calcolare precisamente il valore di  $\gamma$  sono necessarie avanzate tecniche di teoria quantistica dei campi, le quali conducono ad un valore di  $\gamma = 1$ .

# Bibliografia

- [1] P. A. M. Dirac (1958) *The principles of quantum mechanics*, Clarendon Press, Oxford.
- [2] J. D. Jackson (1962) *Classical electrodynamics*, J. Wiley, New York.
- [3] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë (1977) *Quantum mechanics*, J. Wiley, New York.
- [4] L. D. Landau, E. M. Lifshitz (1981) *Quantum mechanics non-relativistic theory*, Butterworth-Heinemann.
- [5] B. H. Bransden, C. J. Joachain (1983) *Physics of atoms and molecules*, J. Wiley, New York.
- [6] H. A. Bethe, Phys. Rev. (1947) *The electromagnetic shift of energy levels*, Cornell University, Ithaca, New York.
- [7] B. Zwiebach (Spring 2018) *8.06 Quantum mechanics III*, MIT OpenCourseWare.
- [8] R. Zucchini (2020) *Quantum mechanics: Lecture notes*, Dipartimento di Fisica ed Astronomia, Bologna.