

FIGURA 5.1. Diagramma schematico dei livelli di energia per l'effetto Stark lineare come esempio di una teoria perturbativa degenere.

spin-orbita,  $2p_{3/2}$  è separato da  $2p_{1/2}$ , come vedremo nella paragrafo successivo, ma anche la degenerazione tra i livelli  $2s_{1/2}$  e  $2p_{1/2}$ , che permane nella teoria di Dirac di particella singola, è rimossa dagli effetti di elettrodinamica quantistica (il *Lamb shift*). Potremmo allora chiederci se sia realistico applicare la teoria perturbativa degenere a questo problema.

Un confronto con il risultato esatto mostra che se gli elementi della matrice di perturbazione sono molto più grandi rispetto alla separazione dovuta al *Lamb shift*, allora la differenza di energia è lineare in  $|E|$  a tutti i fini pratici ed il formalismo della teoria perturbativa degenere è applicabile. D'altra parte se gli elementi della matrice di perturbazione sono piccoli rispetto alla separazione dovuta al *Lamb shift*, allora la differenza di energia è quadratica e dobbiamo applicare la teoria perturbativa non degenere; si veda il problema 13 di questo capitolo. Questo mostra incidentalmente che il formalismo della teoria perturbativa degenere è ancora utile quando i livelli di energia sono ancora quasi degeneri in confronto alla scala di energia definita dagli elementi della matrice di perturbazione. Nel caso intermedio il lavoro è più duro; è più sicuro tentare di diagonalizzare esattamente la hamiltoniana nello spazio definito da tutti i livelli vicini.

### 5.3. ATOMI IDROGENOIDI: STRUTTURA FINE ED EFFETTO ZEEMAN

#### Interazione spin orbita e struttura fine

In questo paragrafo studiamo i livelli atomici di atomi idrogenoidi, cioè di atomi con un solo elettrone di valenza al di fuori del guscio chiuso. Gli atomi alcalini come il sodio (Na) ed il potassio (K) appartengono a questa categoria.

Il potenziale centrale (indipendente dallo spin)  $V_c(r)$  appropriato per l'elettrone di valenza non è più un coulombiano puro, poiché il potenziale elettrostatico che appare in

$$V_c(r) = e\phi(r) \quad (5.3.1)$$

non è più dovuto alla carica elettrica del nucleo  $|e|Z$ ; dobbiamo tener conto della nuvola di elettroni carichi negativamente nei gusci chiusi interni. Non siamo qui interessati alla forma precisa di  $\phi(r)$  ma notiamo semplicemente che le degenerazioni caratteristiche del coulombiano puro sono ora rimosse in modo tale che gli stati con  $l$  più elevato risultano più alti per un fissato  $n$ . Da un punto di vista fisico questo deriva dalla maggiore repulsione dovuta alla nuvola elettronica cui sono soggetti gli stati con  $l$  più elevato.

Invece di studiare i dettagli di  $V_c(r)$  che determinano la struttura principale degli atomi idrogenoidi, analizziamo l'effetto della interazione spin-orbita ( $L \cdot S$ ) che dà origine alla *struttura fine*. Possiamo capire l'esistenza di questa interazione a livello qualitativo nel modo seguente. A causa della forza centrale (5.3.1) l'elettrone di valenza risente l'azione di un campo elettrico

$$\mathbf{E} = - \left( \frac{1}{e} \right) \nabla V_c(r). \quad (5.3.2)$$

Ma ogni volta che una carica in movimento è soggetta ad un campo elettrico, "avverte" un campo magnetico effettivo dato da

$$\mathbf{B}_{\text{eff}} = - \left( \frac{\mathbf{v}}{c} \right) \times \mathbf{E}. \quad (5.3.3)$$

Poiché l'elettrone ha un momento magnetico  $\mu$  dato da

$$\mu = \frac{eS}{m_e c}, \quad (5.3.4)$$

sospettiamo che il contributo del potenziale spin orbita  $V_{LS}$  ad  $H$  sia del tipo

$$\begin{aligned} H_{LS} &\stackrel{?}{=} - \mu \cdot \mathbf{B}_{\text{eff}} \\ &= \mu \cdot \left( \frac{\mathbf{v}}{c} \times \mathbf{E} \right) \\ &= \left( \frac{eS}{m_e c} \right) \cdot \left[ \frac{\mathbf{p}}{m_e c} \times \left( \frac{\mathbf{x}}{r} \right) \frac{1}{(-e)} \frac{dV_c}{dr} \right] \\ &= \frac{1}{m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV_c}{dr} (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}). \end{aligned} \quad (5.3.5)$$

Quando si confronta questa espressione con l'interazione spin orbita osservata si vede che ha il segno corretto ma la intensità risulta troppo grande di un fattore 2. C'è per questo una spiegazione in termini classici fondata sulla precessione dello spin (*precessione di Thomas* da L.H.Thomas) ma non ce ne preoccuperemo (si veda per esempio Jackson 1975). Semplicemente trattiamo l'interazione spin orbita in modo fenomenologico e prendiamo  $V_{LS}$  uguale alla metà di (5.3.5). La corretta spiegazione quanto-meccanica di questa

incongruenza deve basarsi sulla teoria (relativistica) dell'elettrone di Dirac (si veda ad esempio Sakurai 1967).

Siano ora in grado di applicare la teoria perturbativa agli atomi idrogenoidi usando  $V_{LS}$  come perturbazione ( $V$  dei paragrafi (5.1) e (5.2)) Prendiamo per hamiltoniana imperturbata

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V_c(r) \quad (5.3.6)$$

dove il potenziale centrale non ha più la forma coulombiana pura per gli atomi alcalini. Con questo  $H_0$  abbiamo la libertà di scegliere i nostri ket di base:

$$\begin{aligned} \text{Insieme 1:} & \quad \text{autostati di } L^2, L_z, S^2, S_z. \\ \text{Insieme 2:} & \quad \text{autostati di } L^2, S^2, J^2, J_z. \end{aligned} \quad (5.3.7)$$

Senza  $V_{LS}$  (oppure  $H_{LS}$ ) entrambi gli insiemi sono validi nel senso che i ket della base sono anche autoket dell'energia. Con l'aggiunta di  $H_{LS}$  è assai preferibile usare l'insieme 2 di (5.3.7) perché  $L \cdot S$  non commuta con  $L_z$  ed  $S_z$  mentre commuta con  $J^2$  e  $J_z$ . Ricordiamo la regola cardinale: scegliamo ket imperturbati che diagonalizzano la perturbazione. Bisogna essere o folli o masochisti per usare gli autoket di  $L_z$  e  $S_z$  [insieme 1 di (5.2.7)] come ket di base per questo problema. Se procediamo alla cieca e applichiamo il metodo della teoria perturbativa degenerata partendo con l'insieme 1 come ket di base, saremo costretti a diagonalizzare la matrice  $V_{LS}$  ( $H_{LS}$ ) scritta nella rappresentazione  $L_z, S_z$ . Come risultato di tutto ciò, dopo un sacco di algebra noiosa, scopriamo che sono proprio gli autoket di  $J^2, J_z$  che dovremo usare come ket imperturbati di ordine zero.

Nella teoria perturbativa degenerata, se la perturbazione è già diagonale nella rappresentazione che stiamo usando tutto ciò che dobbiamo fare per valutare la differenza di energia al primo ordine è prendere il valore di aspettazione. La funzione d'onda nella forma a due componenti si scrive esplicitamente

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r) Y_l^{j=l\pm 1/2, m} \quad (5.3.8)$$

dove  $Y_l^{j=l\pm 1/2, m}$  sono le funzioni angolari e di spin del paragrafo 3.7 [si veda (3.7.64)]. Per la differenza al primo ordine otteniamo

$$\Delta_{nlj} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV_c}{dr} \right\rangle_{nl} \frac{\hbar^2}{2} \times \begin{cases} l & j = l + \frac{1}{2} \\ -(l+1) & j = l - \frac{1}{2} \end{cases} \quad (5.3.9)$$

$$\left\langle \frac{1}{r} \frac{dV_c}{dr} \right\rangle_{nl} \equiv \int_0^\infty R_{nl} \frac{1}{r} \frac{dV_c}{dr} R_{nl} r^2 dr$$

dove abbiamo usato l'identità indipendente da  $m$  [si veda (3.7.65)]

$$\int Y^\dagger \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} Y d\Omega = \frac{1}{2} \left[ j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \hbar^2 = \frac{\hbar^2}{2} \times \begin{cases} l & j = l + \frac{1}{2} \\ -(l+1) & j = l - \frac{1}{2} \end{cases} \quad (5.3.10)$$

La equazione (5.3.9) è nota come regola dell'intervallo di Landé.

Per essere specifici consideriamo un atomo di sodio. Dalla notazione spettroscopica standard la configurazione dello stato fondamentale è

$$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s). \quad (5.3.11)$$

I dieci elettroni interni si può pensare che formino una nube elettronica sfericamente simmetrica. Siamo interessati alle eccitazioni dell'undicesimo elettrone dallo stato ( $3s$ ) ad uno stato più elevato. La possibilità più vicina è l'eccitazione a ( $3p$ ). Poiché il potenziale centrale non ha più la forma di un coulombiano puro, gli stati  $3s$  e  $3p$  sono ora differenziati. La struttura fine generata da  $V_{LS}$  si riferisce ad una differenziazione ancora più fine all'interno di ( $3p$ ) e cioè tra  $3p_{1/2}$  e  $3p_{3/2}$ , dove l'indice si riferisce a  $j$ . Sperimentalmente osserviamo due righe gialle di poco separate, note come righe D del sodio, una a 5896 Å, l'altra a 5890 Å; si veda la figura 5.2. Notiamo che  $3p_{3/2}$  si trova più in alto perché l'integrale radiale (5.3.9) è positivo.

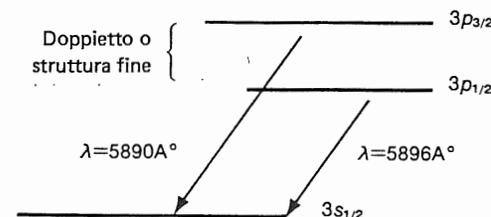


FIGURA 5.2. Diagramma schematico delle righe 3s-3p. La degenerazione tra  $3s$  e  $3p$  è rimossa poiché  $V_c(r)$  è ora il potenziale di Coulomb schermato dagli elettroni del guscio, anziché il potenziale coulombiano puro;  $V_{LS}$  poi rimuove la degenerazione  $3p_{1/2}$  e  $3p_{3/2}$ .

Per apprezzare l'ordine di grandezza della struttura fine notiamo che per  $Z = 1$

$$\left\langle \frac{1}{r} \frac{dV_c}{dr} \right\rangle_{nl} \sim \frac{e^2}{a_0^3} \quad (5.3.12)$$

proprio come sulla base di considerazioni dimensionali. Così la differenziazione della struttura fine è dell'ordine di  $(e^2/a_0^3)(\hbar/m_e c)^2$  che va confrontato con la separazione di Balmer che è dell'ordine di  $e^2/a_0$ . È utile ricordare che il raggio classico dell'elettrone, la lunghezza d'onda Compton dell'elettrone ed il raggio di Bohr sono correlati tra loro nel modo seguente

$$\frac{e^2}{m_e c^2} : \frac{\hbar}{m_e c} : a_0 :: 1 : 137 : (137)^2 \quad (5.3.13)$$

dove abbiamo usato

$$\frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}. \quad (5.3.14)$$