

1 Struttura Fine: L' Hamiltoniana Relativistica

Considerando l'equazione di Dirac nel limite in cui v/c e' piccola e assumendo massa nucleare infinita si trova

$$H = mc^2 + \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(R) - \frac{\mathbf{P}^4}{8m^3c^2} + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{R} \frac{dV(R)}{dR} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla^2 V(R)$$

1.0.1 Alcune quantita' che ci saranno utili

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \quad a_0 = \frac{\hbar}{m\alpha c}$$

$$\alpha \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{me^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2} = \alpha^2 mc^2$$

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 e_0} Z^2 = -\frac{1}{2n^2} \alpha^2 Z^2 mc^2$$

1.1 Calcolo del termine cinetico

Il contributo cinetico relativistico e' lo sviluppo di $E = c\sqrt{\mathbf{p}^2 + m^2c^2}$. Ricordando che $(1+x)^{1/2} = 1 + x/2 - x^2/8 + \dots$

$$E = mc^2 + \frac{\mathbf{P}^2}{2m} - \frac{\mathbf{P}^4}{8m^3c^2}$$

$$W_p = -\frac{\mathbf{P}^4}{8m^3c^2}$$

da calcolare sull' Hamiltoniana imperturbata

$$H_0 = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(r) \quad V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\mathbf{P}^2 = 2m[H_0 - V] \quad \mathbf{P}^4 = 4m^2[H_0 - V]^2 \quad W_p = -\frac{1}{2mc^2}[H_0 - V]^2$$

Sebbene i livelli dell' atomo di idrogeno sono degeneri e quindi dovremmo usare la teoria delle perturbazioni per livelli degeneri, in questo caso la perturbazione e' diagonale e dunque basta limitarsi allo studio della perturbazione su un generico stato n, l, m ,

$$\langle W \rangle_{n,l,m} = -\frac{1}{2mc^2} \langle [H_0^2 + V^2 - H_0V - VH_0] \rangle_{n,l,m}$$

$$-\frac{1}{2mc^2}(E_n^2 + Z^2 \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \langle \frac{1}{r^2} \rangle_{n,l,m} + 2E_n Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \frac{1}{r} \rangle_{n,l,m}).$$

Per convincersi, basta considerare che gli elementi $\langle \psi_{n,l',m'} | \frac{1}{r^p} | \psi_{n,l,m} \rangle$ sono scrivibili come un integrale radiale per un integrale angolare che e' il prodotto delle armoniche sferiche $Y_{l',m'}^* Y_{l,m}$, e dunque diagonale in l e m .

Il calcolo di $\langle r^k \rangle_{n,l,m}$ puo' essere effettuato per un arbitrario autostato n, l, m . La formula generale per $\langle \frac{1}{r} \rangle$, $\langle \frac{1}{r^2} \rangle$ e $\langle \frac{1}{r^3} \rangle$ e'

$$\langle \frac{1}{r} \rangle = \frac{Z}{a_0 n^2}$$

$$\langle \frac{1}{r^2} \rangle = \frac{Z^2}{a_0^2 n^3 (l + 1/2)}$$

$$\langle \frac{1}{r^3} \rangle = \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l(l + 1/2)(l + 1)} \quad \text{solo per } l > 0$$

Sostituendo il valore per $\langle \frac{1}{r} \rangle_{n,l,m}$ e $\langle \frac{1}{r^2} \rangle_{n,l,m}$ e ricordandosi che $E_n = -\frac{E_1}{n^2} = -\frac{Z^2}{2n^2} \alpha^2 mc^2$ con $\alpha = \frac{e}{\hbar c}$ si trova

$$\langle W \rangle_{n,l,m} = -\frac{1}{2mc^2} \left(E_n^2 + Z^2 \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{Z^2}{a_0^2 n^3 (l + 1/2)} + 2E_n Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{a_0 n^2} \right) =$$

Pezzo per pezzo metto in evidenza la stessa quantita', $-E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{2n^2}$, trovando cosi:

- primo termine

$$-\frac{1}{2mc^2} E_n^2 = -E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{2n^2} \left(\frac{1}{2mc^2} \frac{2n^2}{Z^2 \alpha^2} E_n \right)$$

Sfruttando $E_n = -\frac{E_1}{n^2} = -\frac{Z^2}{2n^2} \alpha^2 mc^2$

$$= -E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{2n^2} \left(-\frac{1}{2mc^2} \frac{2n^2}{Z^2 \alpha^2} \frac{Z^2}{2n^2} \alpha^2 mc^2 \right) = -E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{2n^2} \left(-\frac{1}{2} \right)$$

- secondo termine

$$-\frac{1}{2mc^2} \left(Z^2 \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{Z^2}{a_0^2 n^3 (l + 1/2)} \right) = -E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{2n^2} \left(Z^2 \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{Z^2}{a_0^2 n^3 (l + 1/2)} \frac{1}{2mc^2} \frac{2n^2}{E_n Z^2 \alpha^2} \right)$$

e usando la relazione $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = \alpha^2 m c^2$ e semplificando E_n

$$= -E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{2n^2} \left(\frac{-2}{2} \frac{Z^2 \alpha^2 m c^2 \alpha^2 m c^2}{n^3 (l+1/2)} \frac{Z^2}{2m c^2} \frac{1}{E_n Z^2 \alpha^2} \frac{2n^2}{E_n Z^2 \alpha^2} \right) = -E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{2n^2} \left(-\frac{2}{l+1/2} \right)$$

• terzo termine

$$-\frac{1}{2m c^2} \left(2E_n Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{a_0 n^2} \right) = -E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{2n^2} \left(\frac{1}{m c^2} 2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{a_0} \frac{1}{\alpha^2} \right) = -E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{2n^2} \quad (2)$$

ottenendo così

$$\langle W \rangle_{n,l,m} = -E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{2n^2} \left(-\frac{1}{2} - \frac{2n}{(l+1/2)} + 2 \right) = -E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{(l+1/2)} \right)$$

che mostra che per l'atomo di idrogeno $Z = 1$, la correzione è dell'ordine di $\alpha^2 E_n$

1.1.1 Alcuni integrali utili $\langle \frac{1}{r^n} \rangle$

La funzione d'onda imperturbata dell'atomo di idrogeno è

$$\psi_{n,l,m}(\mathbf{r}) = R_{n,l} Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

Le espressioni di $R_{n,l}$ per gli stati $1s, 2s, 2p$ sono

$$R_{1,0} = 2 \left(\frac{a_0}{Z} \right)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}} \quad R_{2,0} = 2 \left(\frac{2a_0}{Z} \right)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) \quad R_{2,1} = \left(\frac{2a_0}{Z} \right)^{-\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{1}{3}} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \frac{Zr}{a_0}$$

cioè polinomi in r/a_0 per un esponenziale sempre in r/a_0 (con $a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / m e^2$). Poiché le armoniche sferiche sono normalizzate, il calcolo dei valori medi di r^d si riconduce a

$$\langle r^d \rangle_{n,l,m} = \int_0^\infty r^{d+2} |R_{n,l}(r)|^2 dr$$

quindi gli integrali da calcolare sono del tipo

$$I(k, p) \equiv \int_0^\infty r^k e^{-Zpr/a_0} dr$$

con k e p interi (positivi o nulli). Con un cambio di coordinate $z = Zpr/a_0$

$$I(k, p) = \left(\frac{a_0}{Zp} \right)^{k+1} \int_0^\infty z^k e^{-z} dz = \left(\frac{a_0}{Zp} \right)^{k+1} k!$$

1.1.2 $\int_0^\infty z^k e^{-z} dz = k!$

Definiamo

$$M(k) = \int_0^\infty z^k e^{-z} dz$$

Integrando per parti

$$M(k) = -z^k e^{-z} \Big|_0^\infty + k \int_0^\infty z^{k-1} e^{-z} dz = kM(k-1)$$

con

$$M(0) = \int_0^\infty e^{-z} dz = -e^{-z} \Big|_0^\infty = 1$$

Da cui

$$M(k) = k!$$

Ora siamo in grado di calcolare $\langle \frac{1}{r} \rangle$, $\langle \frac{1}{r^2} \rangle$ e $\langle \frac{1}{r^3} \rangle$ sugli stati $1s$, $2s$ e $2p$. Iniziamo con $\langle \frac{1}{r} \rangle$. Dopo aver calcolato il modulo quadro si trova, per l' atomo di idrogeno, in cui $Z = 1$,

$$\langle \frac{1}{r} \rangle_{1s} = 4a_0^{-3} \int_0^\infty \frac{1}{r} r^2 e^{-2r/a_0} dr = 4a_0^{-3} I(1, 2) = 4a_0^{-3} \frac{a_0^2}{4} = \frac{1}{a_0}$$

$$\begin{aligned} \langle \frac{1}{r} \rangle_{2s} &= \frac{4}{8} a_0^{-3} \int_0^\infty \frac{1}{r} \left[1 - \frac{r}{a_0} + \frac{r^2}{4a_0^2} \right] e^{-r/a_0} dr = \frac{1}{2} a_0^{-3} [I(1, 1) - \frac{1}{a_0} I(2, 1) + \frac{1}{4a_0^2} I(3, 1)] \\ &= \frac{1}{2} a_0^{-3} (a_0^2 - \frac{1}{a_0} a_0^3 \cdot 2 + \frac{1}{4a_0^2} a_0^4 \cdot 6) = \frac{1}{2} a_0^{-1} (1 - 2 + \frac{3}{2}) = \frac{1}{4a_0} \end{aligned}$$

ed infine

$$\langle \frac{1}{r} \rangle_{2p} = (2a_0)^{-3} \int_0^\infty \frac{1}{r} \frac{1}{3} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/a_0} r^2 dr = \frac{1}{24} (a_0)^{-5} I(3, 1) = \frac{1}{24} (a_0)^{-5} a_0^4 \cdot 6 = \frac{1}{4a_0}$$

Per calcolare $\langle 1/r^2 \rangle$ basta riprendere i precedenti risultati ed abbassare di 1 il valore di k . Si ha dunque

$$\begin{aligned} \langle \frac{1}{r^2} \rangle_{1s} &= 4a_0^{-3} I(0, 2) = 4a_0^{-3} \frac{a_0}{2} = \frac{2}{a_0^2} \\ \langle \frac{1}{r^2} \rangle_{2s} &= \frac{1}{2} a_0^{-3} [I(0, 1) - \frac{1}{a_0} I(1, 1) + \frac{1}{4a_0^2} I(2, 1)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2}a_0^{-3}\left(a_0 - \frac{1}{a_0}a_0^2 + \frac{1}{4a_0^2}a_0^3\right) = \frac{1}{4a_0^2} \\
\langle \frac{1}{r^2} \rangle_{2p} &= \frac{1}{24}(a_0)^{-5}I(2, 1) = \frac{1}{24}(a_0)^{-5}a_0^3 \cdot 2 = \frac{1}{12a_0^2}
\end{aligned}$$

Il calcolo di $\langle \frac{1}{r^3} \rangle$ produrrebbe un integrale divergente per gli stati $1s$, ma questi stati hanno $L = 0$ e dunque l'interazione spin-orbita (che richiede il calcolo di questo valore medio) e' di per se nulla. Per lo stato $2p$, si abbassa ancora di uno il valore di k

$$\langle \frac{1}{r^3} \rangle_{2p} = \frac{1}{24}(a_0)^{-5}I(1, 1) = \frac{1}{24}(a_0)^{-5}a_0^2 = \frac{1}{24a_0^3}$$

1.2 Termine di Darwin

Nel caso dell' atomo di idrogeno, il termine di Darwin $\frac{\hbar^2}{8m^2c^2}\nabla^2V(r)$ diventa

$$W_D = -\frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \nabla^2 \frac{1}{r}$$

e ricordando che $\nabla^2 \frac{1}{r} = -4\pi\delta(\mathbf{r})$

$$W_D = \frac{Ze^2\pi\hbar^2}{2m^2c^24\pi\epsilon_0} \delta(\mathbf{r})$$

Tornando al calcolo del termine di Darwin, abbiamo

$$\langle W_D \rangle_{n,l,m} = \frac{Ze^2\pi\hbar^2}{2m^2c^24\pi\epsilon_0} |\phi(\mathbf{0})_{n,l,m}|^2$$

che naturalmente e' non nullo solo per $l = 0$. In generale,

$$|\phi(\mathbf{0})_{n,0,0}|^2 = |R_{n,0}|^2 |Y_{0,0}|^2 = \frac{1}{4\pi} |R_{n,0}|^2$$

$$R_{n,l}(\rho) = \frac{1}{(2l+1)!} \left\{ \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n+l)!}{2n(n-l-1)!} \right\}^{1/2} e^{\rho/2} \rho^l {}_1F_1(l+1-n, 2l+2, \rho)$$

(con $\rho = \frac{2Z}{na}r$). La funzione ipergeometrica in $\rho = 0$ vale uno. Dunque

$$R_{n,0}(0) = \left\{ \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{n!}{2n(n-1)!} \right\}^{1/2}$$

e

$$|R_{n,0}(0)|^2 = \frac{4Z^3}{n^3 a_0^3}$$

per cui

$$|\phi(\mathbf{0})_{n,0,0}|^2 = \frac{Z^3}{\pi n^3 a_0^3}$$

e

$$\langle W_D \rangle_{n,l,m} = \frac{Ze^2 \pi \hbar^2}{2m^2 c^2 4\pi \epsilon_0} \frac{Z^3}{\pi n^3 a_0^3} = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \frac{Z^4}{n^3 a_0^2} \alpha^2 m c^2 = -E_n \frac{\hbar^2}{m^2 c^2} \frac{Z^2}{n a_0^2}$$

Infine, facendo uso delle trasformazioni $a_0 = \frac{\hbar}{m c \alpha}$ (che deriva dal fatto che $a_0 = \frac{4\pi \epsilon_0 \hbar^2}{m e^2}$) e $\alpha = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \hbar c}$

$$\langle W_D \rangle_{n,l,m} = -E_n \frac{(Z\alpha)^2}{n}$$

1.2.1 Calcolo esplicito per i livelli 1s e 2s

Le espressioni di $R_{n,l}$ per gli stati 1s e 2s sono

$$R_{1,0} = 2 \left(\frac{a_0}{Z} \right)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}} \quad R_{2,0} = 2 \left(\frac{2a_0}{Z} \right)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0} \right)$$

Per i livelli 1s e 2s, considerando che $Y^{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$ troviamo ($a_0 = 4\pi \epsilon_0 \hbar^2 / m e^2$)

$$\langle W_D \rangle_{1s} = \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{Ze^2 \pi \hbar^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{4\pi} |R_{1,0}(\mathbf{0})|^2 = \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{Ze^2 \pi \hbar^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{4\pi} \frac{4Z^3}{a_0^3} = \frac{1}{2} \alpha^4 Z^4 m c^2$$

ed

$$\langle W_D \rangle_{2s} = \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{Ze^2 \pi \hbar^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{4\pi} |R_{2,0}(\mathbf{0})|^2 = \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{Ze^2 \pi \hbar^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{4\pi} \frac{Z^3}{2a_0^3} = \frac{1}{16} \alpha^4 Z^4 m c^2$$

1.2.2 Dimostrazione che $\nabla^2 \frac{1}{r} = -4\pi \delta(\mathbf{R})$

In coordinate sferiche

$$\nabla^2 \frac{1}{r} = \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) \frac{1}{r} = \frac{d}{dr} \frac{-1}{r^2} + \frac{2}{r} \frac{-1}{r^2} = \frac{2}{r^3} - \frac{2}{r^3}$$

che e' nullo in tutti i punti in cui $r \neq 0$. Per verificare che in $\mathbf{r} = 0$ invece e' una delta, possiamo considerare il limite per $\epsilon \rightarrow 0$ dell'integrale

$$I(\epsilon) = \int dr^3 f(\mathbf{r}) \nabla^2 g_\epsilon(\mathbf{r})$$

dove $f(\mathbf{r})$ e' una generica funzione regolare in tutti i punti e $g_\epsilon(\mathbf{r})$ e' una funzione continua che coincide con $1/r$ per $r > \epsilon$ e che assume un valore dell' ordine di $1/\epsilon$ per $r < \epsilon$. Avendo appena dimostrato che $\nabla^2 1/r = 0$ per $r \neq 0$, possiamo limitare l'integrale a $r < \epsilon$

$$I(\epsilon) = \int_0^\epsilon dr^3 f(\mathbf{r}) \nabla^2 g_\epsilon(\mathbf{r})$$

Se $\epsilon \rightarrow 0$, $f(\mathbf{r})$ dentro l'integrale puo' essere sostituita con $f(\mathbf{0})$

$$I(\epsilon) = f(\mathbf{0}) \int_0^\epsilon dr^3 \nabla^2 g_\epsilon(\mathbf{r})$$

che possiamo trasformare in un integrale sulla superficie (ricordando il teorema di Gauss ... $\int \nabla \phi \cdot d\mathbf{n} = \int \nabla^2 \phi dr^3$, con $\mathbf{E} = -\nabla \phi$ e l' equazione di Laplace $\nabla^2 \phi = -\rho$)

$$I(\epsilon) = f(\mathbf{0}) \int_{sup} \nabla g_\epsilon(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{n}$$

Sulla superficie

$$\nabla g_\epsilon(\mathbf{r}) = \nabla \frac{1}{r} = -\frac{1}{r^2} \Big|_{r=\epsilon} \hat{\mathbf{r}}$$

da cui

$$I(\epsilon) = f(\mathbf{0}) \times 4\pi\epsilon^2 \times \left[-\frac{1}{\epsilon^2}\right] = -4\pi f(\mathbf{0})$$

che mostra che $\nabla^2 g_\epsilon(\mathbf{r})$ agisce esattamente (a parte il -4π) come la funzione $\delta(\mathbf{r})$.

1.3 Spin-Orbita

Il termine spin-orbita da' origine ad una perturbazione

$$W_{SO} = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{R} \frac{dV(R)}{dR} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \equiv \xi(R) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$$

con $V(R) = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 R}$ e

$$\xi(R) = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 2m^2c^2} \frac{1}{R^3}$$

Quindi abbiamo

$$\langle W_{SO} \rangle_{n,l,m_l,m_s} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 2m^2c^2} \langle \frac{1}{R^3} \rangle_{n,l} \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle_{n,l,m_l,m_s}$$

Scrivendo $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, $J^2 = L^2 + S^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, troviamo

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{J^2 - L^2 - S^2}{2}$$

cioè un termine diagonale nella base J^2, L^2, S^2, m_J .

Ricordando che

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)} \quad \text{solo per } l > 0$$

Troviamo dunque [con $s(s+1) = 3/4$]

$$\langle W_{SO} \rangle_{n,l,m_l,m_s} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 2m^2 c^2} \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)} \hbar^2 \frac{1}{2} (j(j+1) - l(l+1) - s(s+1))$$

Anche qui, possiamo sostituire $a_0 = \frac{\hbar}{m\alpha}$, $E_n = -\frac{Z^2 \alpha^2 m c^2}{2n^2}$ e $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = \alpha \hbar c$ trovando

$$\begin{aligned} \langle W_{SO} \rangle_{n,l,m_l,m_s} &= \frac{\alpha \hbar c}{2m^2 c^2} \frac{Z^4 m^3 c^3 \alpha^3 \hbar^2}{2\hbar^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)} (j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)) = \\ &= -E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{2n} \frac{(j(j+1) - l(l+1) - s(s+1))}{nl(l+1/2)(l+1)} \end{aligned}$$

Quando $l = 0$, $j = s$ e $\langle W_{SO} \rangle_{n,0,0,m_s} = 0$. Per $j = l + 1/2$

$$\begin{aligned} \frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{l(l+1/2)(l+1)} &= \frac{(l+1/2)(l+3/2) - l(l+1) - 3/4}{l(l+1/2)(l+1)} = \frac{l^2 + 3l/2 + l/2 + 3/4 - l^2 - l - 3/4}{l(l+1/2)(l+1)} = \\ &= \frac{1}{(l+1/2)(l+1)} \end{aligned}$$

mentre per $j = l - 1/2$

$$\begin{aligned} \frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{l(l+1/2)(l+1)} &= \frac{(l-1/2)(l+1/2) - l(l+1) - 3/4}{l(l+1/2)(l+1)} = \frac{l^2 - 1/4 - l^2 - l - 3/4}{l(l+1/2)(l+1)} = \\ &= \frac{-(l+1)}{l(l+1/2)(l+1)} \end{aligned}$$

Così che

$$\langle W_{SO} \rangle = -E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{2nl(l+1/2)(l+1)} \times \begin{cases} l & \text{for } j=l+1/2 \\ -(l+1) & \text{for } j=l-1/2 \end{cases}$$

1.3.1 Derivazione euristica del termine spin-orbita

Nel sistema di riferimento (non inerziale) dell' elettrone, il protone compie una rotazione con velocita' v_0 , determinando una spira fittizia percorsa da corrente pari a $Ze/T = Ze/(2\pi r/v_0)$. Questa spira genera un campo magnetico B pari a (Biot-Savart)

$$\vec{dB} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{i d\vec{l} \times \vec{r}}{r^3} \quad \rightarrow \quad \vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{Ze\vec{v} \times \vec{r}}{r^3} \quad \rightarrow \quad \vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{Ze}{mr^3} \vec{L}$$

(L si riferisce all' elettrone e dunque $e' \sim -v_0$) definendo

$$\frac{dV}{dr} = \frac{d}{dr} \left[-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

$$\vec{B} = \frac{\epsilon_0\mu_0}{me} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L} \quad \rightarrow \quad \frac{1}{mec^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L}$$

Il momento angolare di spin \vec{S} , al quale e' associato un momento magnetico, interagisce con questo campo dando origine al termine Spin-Orbita. Vedremo piu' in la' nel corso che $\vec{\mu}_S = -\frac{e\hbar}{2m} g_S \frac{\vec{S}}{\hbar}$ e dunque

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \frac{e}{2m} g_S \frac{1}{mec^2 r} \frac{dV}{dr} \vec{S} \cdot \vec{L} = g_S \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L} \cdot \vec{S}$$

che (a parte un fattore 1/2 che viene dalla precessione di Thompson e che cancella g_S) descrive l'interazione spin-orbita.

1.4 Somma dei tre contributi

Sommando i tre contributi

$$\langle W \rangle_{n,l,m} = -E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{(l+1/2)} \right)$$

$$\langle W_D \rangle_{n,l,m} = -E_n \frac{(Z\alpha)^2}{n}$$

$$\langle W_{SO} \rangle = -E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{2nl(l+1/2)(l+1)} \times \left\{ \begin{array}{ll} l & \text{for } j=l+1/2 \\ -(l+1) & \text{for } j=l-1/2 \end{array} \right\}$$

(occorre farlo per $l=0$, $j=l+1/2$ e $j=l-1/2$ separatamente) si trova che l'energia del livello n, l , includendo le correzioni fini diviene

$$E_{n,l,s,j} = E_n \left[1 + \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left(\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4} \right) \right]$$

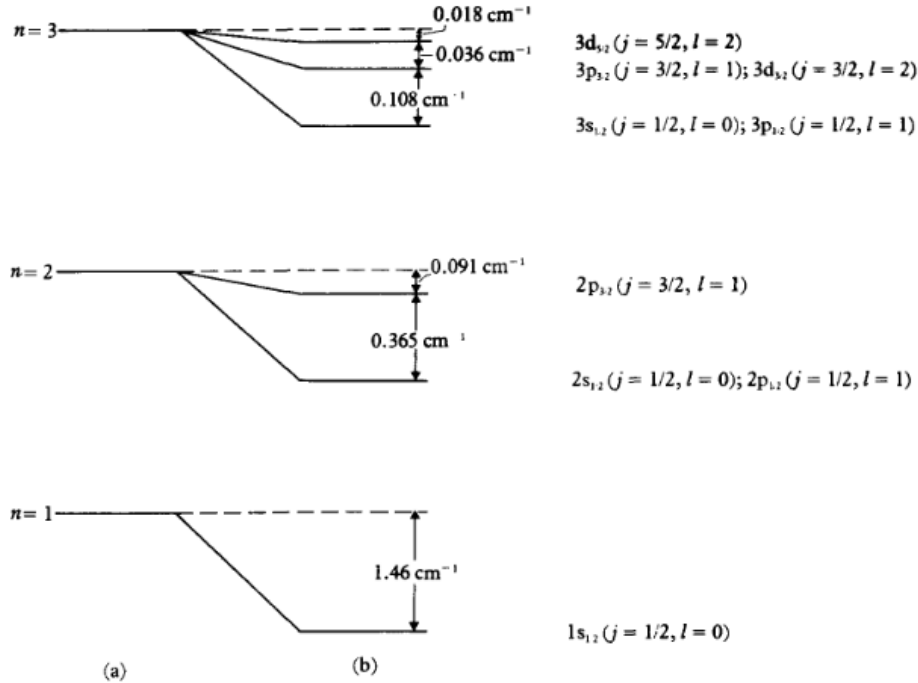
E' importante notare che l' energia del livello dipende solo da j e non da l . La degenerazione in l e' mantenuta.

Per esempio, mostriamo la validita' della espressione precedente per $j = l+1/2$. Occorre sommare

$$\begin{aligned} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{(l+1/2)} \right) + \frac{nl}{2l(l+1/2)(l+1)} &= \frac{3}{4} + n \left(-\frac{1}{(l+1/2)} + \frac{1}{2(l+1/2)(l+1)} \right) = \\ \frac{3}{4} + n \frac{1}{(l+1/2)} \left(\frac{-(l+1)+1/2}{(l+1)} \right) &= \frac{3}{4} - n \frac{1}{(l+1)} = - \left(\frac{n}{j+1/2} - 3/4 \right) \end{aligned}$$

Nota che $\left(\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4} \right) > 0$ ($j+1/2$ al massimo e' proprio n). Quindi la energia perturbata e' (in modulo) maggiore di E_n (ma col segno negativo, perche E_n e' negativo).

La struttura fine diminuisce il livello energetico, con una quantita' proporzionale a $1/n^2[n/(j+1/2)]$. Quindi la correzione e' massima per $n = 1$ e, a parita' di n per il j minore.



5.1 Fine structure of the hydrogen atom. The non-relativistic levels are shown on the left in column (a) and the split levels on the right in column (b), for $n = 1, 2$ and 3 . For clarity, the scale in each diagram is different.

E' da notare anche che per $l = 0$ non c'e' spin-orbita, mentre per $l \neq 0$ non c'e' Darwin. Inoltre, occorre ricordare che solo per l'atomo di idrogeno i tre contributi sono dello stesso ordine di grandezza e vanno tutti considerati. Vedremo poi che per gli atomi alcaline, ad esempio, e' dominante il termine spin-orbita.

Inoltre, occorre ricordare che mentre la teoria qui sviluppata prevede che $2s_{1/2}$ e $2p_{1/2}$ abbiano la stessa energia, Lamb mostro' che esiste una piccola (1GHz) correzione che fu successivamente spiegata con la quantizzazione del campo elettromagnetico. Tale variazione prende il nome di Lamb shift.

2 Transizioni di dipolo in struttura fine

Nella transizione si deve preservare $\Delta l = \pm 1$ e $\Delta S = 0$. Questo implica che $\Delta J = 0, \pm 1$. Perche' anche 0 ? Perche' gli autostati di J sono combinazioni lineari di autostati di L, S . Per esempio, lo stato $J = 1/2$ si ha con $L = 0, S = 1/2$ e con $L = 1$ e $S = 1/2$. Quindi

transizioni con $\Delta L = \pm 1$ possono avvenire anche con $\Delta J = 0$.

Vediamo come esempio gli stati associati alla somma di $L = 1$ a $S = 1/2$. Il numero totale di stati e' sei. I valori di J sono $3/2$ (con quattro stati) e $1/2$ (con due stati). I sei stati in rappresentazione accoppiata $|J, m_J\rangle$ sono scrivibili come combinazione lineare di $|l, s, m_l, m_s\rangle$

Partiamo dallo stato con massimo $m_J = 3/2$, che possiamo scrivere senza ambiguita' come

$$|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle = |1, \frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}\rangle$$

operando con $J_- = L_- + S_-$,

$$|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle = A|1, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\rangle + B|1, \frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}\rangle$$

analogamente per lo stato con minimo $m_j = -3/2$,

$$|\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle = |1, \frac{1}{2}, -1, -\frac{1}{2}\rangle$$

e operando con J_+

$$|\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = C|1, \frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}\rangle + D|1, \frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}\rangle$$

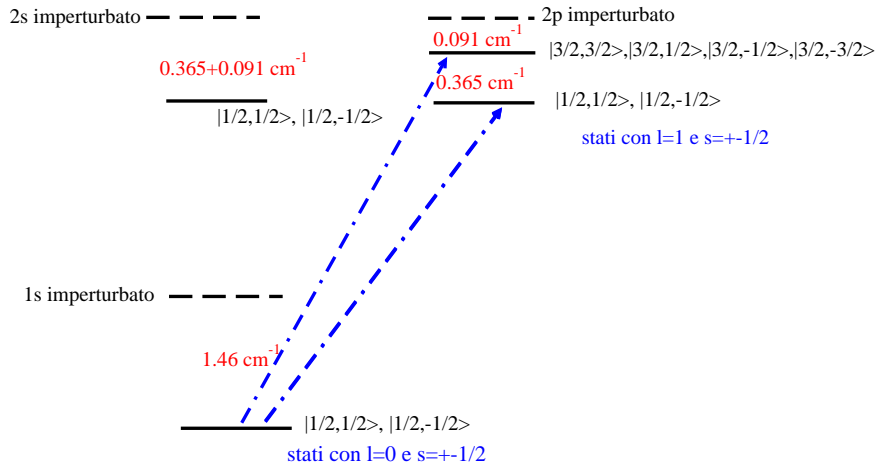
Restano i due rimanenti stati

$$|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = -\sqrt{\frac{2}{3}}|1, \frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}}|1, \frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}\rangle$$

$$|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle = E|1, \frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}\rangle + F|1, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\rangle$$

Quindi, per esempio, i due stati $A|1, \frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}\rangle$ e $|1, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\rangle$ si combinano per dare un autostato di $|3/2, 1/2\rangle$ ed uno di $|1/2, 1/2\rangle$.

Lo schema seguente confronta la transizione tra 1s e 2p (serie di Lyman) includendo l'interazione fine.

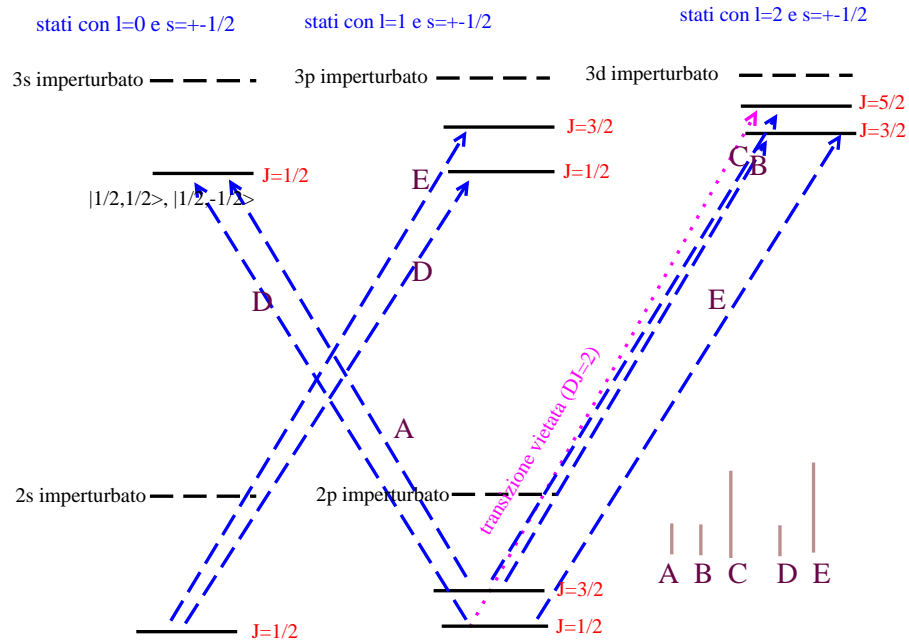


Lo schema seguente confronta la transizione tra i livelli due e tre (serie di Balmer) includendo l'interazione fine. Nota che ci sono in totale 7 possibili transizioni ma che danno solo 5 righe distinte. Nota che la transizione mancante deriva dal fatto che in quella transizione ci sarebbe $\Delta J = 2$. Il fatto che la transizione $\Delta J = 2$ è vietata può essere visto un risultato della conservazione del momento angolare totale del sistema atomo più radiazione.

Nel processo di assorbimento, il momento angolare totale del sistema è, prima dell'assorbimento, dato dal momento angolare $J_{iniziale}$ iniziale dell'elettrone sommato (secondo le regole di somma dei momenti angolari) con il momento angolare di spin del fotone ($S_{fotone} = 1$). Quindi, il momento totale $K_{iniziale}$ è $|J_{iniziale} - 1| < K_{iniziale} < |J_{iniziale} + 1|$. Nello stato finale il fotone è assorbito e dunque il momento angolare totale del sistema (elettrone + fotone) coincide con il momento angolare dell'elettrone, che scriviamo come $K_{finale} = J_{finale}$. Poiché il momento angolare totale si deve conservare, $K_{iniziale} = K_{finale}$ e dunque J_{finale} deve essere compreso tra $|J_{iniziale} - 1|$ e $J_{iniziale} + 1$. Quindi $J_{finale} = J_{iniziale} \pm 1$ oppure $J_{finale} = J_{iniziale}$. Analoga relazione vale per i processi di emissione.

Si consiglia di fare il calcolo delle probabilità di transizione (esercizio 5.1 del libro di

testo) per mostrare che la transizione $npJ_{3/2} \rightarrow nsJ_{1/2}$ ha intensita' doppia rispetto a $npJ_{1/2} \rightarrow nsJ_{1/2}$



3 Struttura iperfine ed effetti isotopici

Sebbene non affronteremo il calcolo della struttura iperfine, e' bene sapere che i nuclei hanno un momento angolare risultante dalla somma dei momenti angolari dei nucleoni (protoni e neutroni). Questo momento angolare determina prevalentemente un momento di dipolo magnetico che interagisce con il momento angolare orbitale e di spin. Questo termine induce uno splitting dei livelli, dipendente dal momento angolare somma $\mathbf{I} + \mathbf{J}$. Vanno anche considerati effetti associati a multipoli di ordine piu' alto, tra i quali domina il termine di quadrupolo elettrico.

Gli effetti isotopici invece sono quelli che determinano solo una variazione dei livelli per i vari nuclei. Un effetto isotopico tipico e' la variazione della massa ridotta. Un altro nasce dal diverso volume nucleare che determina un diverso potenziale elettrostatico vicino al nucleo (si puo' assumere il nucleo come una sfera uniformemente carica invece che come un punto).