

# Struttura fine dei livelli dell'idrogeno

## 1. Introduzione

Consideriamo un atomo idrogenoide di massa  $m_N$  e carica atomica  $Z$ . Dall'equazione di Schrödinger si ottengono per gli stati legati i seguenti autovalori dell'energia:

$$(1.1) \quad E_n = -\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2n^2} = -mc^2 \frac{(Z\alpha)^2}{2n^2},$$

dove  $m = m_em_N/(m_e + m_N)$  è la massa ridotta del sistema ( $m_e$  è la massa dell'elettrone) e  $\alpha = e^2/\hbar c \simeq 1/137$  è la costante della struttura fine. Nel limite non relativistico e tenendo conto dello spin, i livelli della (1.1) sono degeneri  $2n^2$  volte. Nello spettro osservato, invece, questa degenerazione è in parte rimossa e ciascun livello  $E_n$  si presenta come un multipletto di livelli vicini, con una struttura piuttosto complessa, che può essere spiegata tenendo conto di vari effetti.

La correzione più importante ai livelli (1.1) è dell'ordine  $\Delta E \simeq mc^2(Z\alpha)^4 = 1.45 \times 10^{-3}Z^4$  eV e corrisponde alla cosiddetta *struttura fine*. Questa è dovuta alla combinazione di due effetti relativistici. Il primo è puramente cinematico e viene dal fatto che la velocità dell'elettrone non è trascurabile rispetto alla velocità della luce. Infatti nel modello di Bohr il rapporto  $v/c$  risulta  $v/c = Z\alpha/n$ , cioè dell'ordine dell' 1%. Questo porta per l'energia cinetica una correzione relativa dell'ordine di  $(v/c)^2 = (Z\alpha/n)^2$ , che corrisponde al valore assoluto detto prima. Il secondo effetto è dovuto all'*interazione spin-orbita* e risulta, come vedremo, dello stesso ordine di grandezza.

Il modo più corretto per tener conto di tutti gli effetti relativistici sarebbe quello di partire, anziché dall'equazione di Schrödinger, dall'equazione relativistica di Dirac. Ma poiché noi ci vogliamo limitare a calcolare le correzioni dell'energia all'ordine più basso, cioè  $(Z\alpha)^4$ , sarà sufficiente prendere i termini correttivi della hamiltoniana all'ordine più basso in  $v/c$  e calcolare poi le correzioni con la teoria delle perturbazioni al primo ordine.

Scriviamo allora la hamiltoniana nella forma

$$(1.2) \quad H = H_0 + H'_{cin} + H'_{so},$$

dove

$$(1.3) \quad H_0 = T_0 + V = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}$$

è la hamiltoniana non relativistica di Schrödinger,  $H'_{cin}$  è la correzione relativistica all'energia cinetica e  $H'_{so}$  è il termine di interazione spin-orbita. Cerchiamo quindi le espressioni di  $H'_{cin}$  e  $H'_{so}$  con cui potremo calcolare gli spostamenti dei livelli.

## 2. Correzione dell'energia cinetica

Partendo dalla formula relativistica dell'energia cinetica

$$(2.1) \quad T = \sqrt{c^2 \mathbf{p}^2 + m^2 c^4} - mc^2 = mc^2 \left( \sqrt{1 + \frac{\mathbf{p}^2}{m^2 c^2}} - 1 \right)$$

e sviluppando la radice quadrata in serie di potenze di  $\mathbf{p}^2/m^2 c^2 = v^2/c^2$  si ottiene

$$(2.2) \quad T = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{(\mathbf{p}^2)^2}{8m^3 c^2} + \dots$$

La prima correzione relativistica all'energia cinetica risulta quindi

$$(2.3) \quad H'_{cin} = -\frac{(\mathbf{p}^2)^2}{8m^3 c^2} = -\frac{T_0^2}{2mc^2}.$$

Per il calcolo perturbativo osserviamo che  $H'_{cin}$  è invariante per rotazioni e indipendente dallo spin, quindi commuta con tutti gli operatori del momento angolare ed è diagonale in qualunque base del momento angolare. Prendendo allora come base gli stati  $|n l m_l m_s\rangle$ , si ha

$$(2.4) \quad (\Delta E_n)_{cin} = -\frac{1}{2mc^2} \langle T_0^2 \rangle \equiv -\frac{1}{2mc^2} \langle n l m_l m_s | T_0^2 | n l m_l m_s \rangle.$$

Per fare il calcolo conviene esprimere  $\langle T_0^2 \rangle$  per mezzo di  $\langle V^2 \rangle$  nel modo seguente:

$$(2.5) \quad \begin{aligned} \langle T_0^2 \rangle &= \langle (H_0 - V)^2 \rangle = \langle H_0^2 + V^2 - H_0 V - V H_0 \rangle \\ &= E_n^2 + \langle V^2 \rangle - 2E_n \langle V \rangle. \end{aligned}$$

Il valore di aspettazione di  $V$  si può ottenere dal teorema del viriale<sup>1</sup>, che ci dà

---

<sup>1</sup> In meccanica quantistica esiste un *teorema del viriale* analogo a quello classico, che permette di esprimere i valori di aspettazione dell'energia cinetica  $T = \mathbf{p}^2/2m$  e dell'energia potenziale  $V = V(\mathbf{x})$  per mezzo dell'energia totale  $E$ , nel caso che  $V(\mathbf{x})$  sia una funzione omogenea di  $\mathbf{x}$ . Infatti se  $V(\mathbf{x})$  è omogenea di grado  $n$  valgono le relazioni

$$\begin{cases} \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{x} \cdot \mathbf{p}, T] = \frac{1}{i\hbar 2m} \sum_i [x_i, \mathbf{p}^2] p_i = \frac{1}{m} \mathbf{p}^2 = 2T \\ \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{x} \cdot \mathbf{p}, V(\mathbf{x})] = -\sum_i x_i \frac{\partial V(\mathbf{x})}{\partial x_i} = -nV(\mathbf{x}) \end{cases}$$

dove nella seconda equazione si è utilizzato il teorema di Eulero per le funzioni omogenee. Sommando membro a membro e prendendo i valori di aspettazione in uno stato di energia  $E$  si ottiene

$$2\langle T \rangle - n\langle V \rangle = 0$$

Da quest'equazione e dalla ovvia relazione

$$\langle H \rangle = \langle T \rangle + \langle V \rangle = E$$

si ottengono infine le espressioni

$$\langle V \rangle = \frac{2}{n+2} E; \quad \langle T \rangle = \frac{n}{n+2} E.$$

Per il potenziale coulombiano si ha  $n = -1$ , da cui segue la (2.6).

$$(2.6) \quad \langle V \rangle = 2E_n.$$

La (2.5) diventa allora

$$(2.7) \quad \langle T_0^2 \rangle = \langle V^2 \rangle - 3E_n^2.$$

Per calcolare  $\langle V^2 \rangle$  usiamo la formula

$$(2.8) \quad \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{2m^2 c^2}{\hbar^2} (Z\alpha)^2 \frac{1}{n^3(2l+1)},$$

che si può ricavare dal teorema di Feynman-Hellmann<sup>2</sup>. Si ottiene quindi

$$(2.9) \quad \langle V^2 \rangle = Z^2 e^4 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{2(mc^2)^2 (Z\alpha)^4}{n^3(2l+1)}$$

Dalle precedenti equazioni si ottiene infine la seguente espressione per la correzione dell'energia cinetica :

$$(2.10) \quad \begin{aligned} (\Delta E_n)_{cin} &= -\frac{1}{2mc^2} \left[ \frac{2(mc^2)^2 (Z\alpha)^4}{n^3(2l+1)} - 3 \left( \frac{mc^2 (Z\alpha)^2}{2n^2} \right)^2 \right] \\ &= -\frac{1}{2} mc^2 (Z\alpha)^4 \frac{1}{n^3} \left( \frac{2}{2l+1} - \frac{3}{4n} \right) \end{aligned}$$

---

<sup>2</sup> Sia data una hamiltoniana  $H(\lambda)$  funzione del parametro reale  $\lambda$  e siano  $E_n(\lambda)$  e  $|u_n(\lambda)\rangle$  rispettivamente gli autovalori e gli autovettori. Il teorema di Feynman-Hellmann afferma che vale la relazione

$$\langle u_n(\lambda) | \frac{dH(\lambda)}{d\lambda} | u_n(\lambda) \rangle = \frac{dE_n(\lambda)}{d\lambda}.$$

Il teorema si dimostra facilmente derivando rispetto a  $\lambda$  l'equazione  $\langle u_n(\lambda) | H(\lambda) | u_n(\lambda) \rangle = E_n(\lambda)$  e utilizzando l'equazione agli autovalori e il fatto che gli autovettori sono normalizzati.

Come applicazione, consideriamo l'hamiltoniana dell'atomo di idrogeno in cui viene variato il potenziale centrifugo:

$$H(\lambda) = \frac{p_r^2}{2m} + \lambda \frac{\mathbf{L}^2}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r}$$

Per calcolare  $E_n(\lambda)$ , osserviamo che nell'equazione di Schrödinger radiale dobbiamo sostituire nel potenziale centrifugo  $l(l+1)$  con  $\lambda l(l+1) = l'(l'+1)$ . Gli autovalori sono dati dalla (1.1), dove  $n = n_r + l' + 1$  e il numero quantico radiale  $n_r$  rimane costante. Il teorema di Feynman-Hellmann ci dà allora

$$\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m} \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = -mc^2 (Z\alpha)^2 \frac{1}{2} \left[ \frac{d}{d\lambda} (n_r + l' + 1)^{-2} \right]_{\lambda=1} = mc^2 (Z\alpha)^2 \frac{1}{n^3} \frac{l(l+1)}{2l+1}$$

da cui si ricava la (2.8).

### 3. Interazione spin-orbita

L'interazione detta di *spin-orbita* proviene da due fenomeni distinti, che cercheremo di illustrare basandoci sul modello di Bohr. Il primo fenomeno è l'interazione del momento magnetico dell'elettrone col campo magnetico visto dall'elettrone stesso. Infatti mentre nel sistema relativo — che è quello che si usa per trovare i livelli di energia  $E_n$  — il nucleo è fisso nell'origine e un osservatore vede solo il campo elettrico del nucleo

$$(3.1) \quad \mathbf{E} = \frac{Ze}{r^2} \frac{\mathbf{x}}{r},$$

un osservatore solidale con l'elettrone, che si muove rispetto al primo con velocità  $\mathbf{v}$ , vedrebbe anche un campo magnetico  $\mathbf{B}$ , che al primo ordine in  $v/c$  risulta

$$(3.2) \quad \mathbf{B} = -\frac{1}{c} \mathbf{v} \wedge \mathbf{E} = \frac{Ze}{c} \frac{\mathbf{x} \wedge \mathbf{v}}{r^3} = 2Z\mu_B \frac{\mathbf{l}}{r^3},$$

dove  $\mathbf{l}$  è il momento angolare orbitale in unità  $\hbar$  e  $\mu_B = e\hbar/2mc$  è il magnetone di Bohr. Pertanto l'elettrone è soggetto all'energia di interazione

$$(3.3) \quad H'_1 = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B},$$

dove  $\boldsymbol{\mu} = -g\mu_B \mathbf{s}$  è il momento magnetico dell'elettrone, in cui  $g \simeq 2$  è il fattore giromagnetico. Dalle (3.3) e (3.2) si ottiene

$$(3.4) \quad H'_1 = 2gZ\mu_B^2 \frac{\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}}{r^3}.$$

Al primo ordine in  $v/c$  questa coincide con l'energia d'interazione nel sistema relativo.

Il secondo fenomeno è noto come la *precessione di Thomas* ed è dovuto a una proprietà dello spazio-tempo relativistico, che riguarda la trasformazione<sup>3</sup> dal sistema di riferimento dell'elettrone a quello del protone. Si verifica in particolare che l'orientazione dello spin dell'elettrone, che in assenza d'interazioni rimane fissa nel riferimento dell'elettrone, nel sistema del protone esegue un moto di precessione con una velocità angolare  $\boldsymbol{\omega}_T$ , che all'ordine più basso in  $v/c$  è data da

$$(3.5) \quad \boldsymbol{\omega}_T = -\frac{\mathbf{v} \wedge \mathbf{a}}{2c^2},$$

dove  $\mathbf{a}$  è l'accelerazione. Dall'equazione del moto classica e dalla (3.1) si ha

$$(3.6) \quad \mathbf{a} = -\frac{e\mathbf{E}}{m} = -\frac{Ze^2}{m} \frac{\mathbf{x}}{r^3}$$

e dalla (3.5) si ottiene allora

---

<sup>3</sup> Il fenomeno descritto nel testo discende dalla proprietà delle trasformazioni di Lorentz per cui il prodotto di due 'boosts' con velocità  $\mathbf{v}_1$  e  $\mathbf{v}_2$  non parallele è uguale al prodotto del boost con la velocità risultante dalla composizione di  $\mathbf{v}_1$  e  $\mathbf{v}_2$  per una rotazione pura. Se allora si trasforma la direzione della polarizzazione dell'elettrone dal sistema dell'elettrone a quello del protone a due tempi infinitamente vicini  $t$  e  $t + dt$ , si osserva che, mentre nel sistema dell'elettrone la polarizzazione rimane invariata, nel sistema del protone essa ha compiuto una rotazione infinitesima che risulta  $\boldsymbol{\omega}_T dt$ .

$$(3.7) \quad \boldsymbol{\omega}_T = -\frac{Ze^2}{2mc^2} \frac{\mathbf{x} \wedge \mathbf{v}}{r^3} = -\frac{Ze}{mc} \mu_B \frac{\mathbf{l}}{r^3}$$

A questo moto di precessione corrisponde l'energia

$$(3.8) \quad H'_2 = \hbar \mathbf{s} \cdot \boldsymbol{\omega}_T = -2Z\mu_B^2 \frac{\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}}{r^3}$$

che ha la stessa forma della (3.4).

Sommando i due contributi si ha

$$(3.9) \quad H'_{so} = H'_1 + H'_2 = 2(g-1)Z\mu_B^2 \frac{\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}}{r^3}$$

e ponendo  $g = 2$  si ottiene infine per l'interazione spin-orbita la seguente espressione:

$$(3.10) \quad H'_{so} = 2Z\mu_B^2 \frac{\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}}{r^3}$$

Per fare il calcolo perturbativo conviene usare la base degli stati  $|n l j m_j\rangle$ , poiché in questa base l'operatore  $\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$  è diagonale. Si ha infatti

$$(3.11) \quad 2\mathbf{l} \cdot \mathbf{s} = \mathbf{j}^2 - \mathbf{l}^2 - \mathbf{s}^2,$$

dove  $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$  è il momento angolare totale in unità  $\hbar$ , da cui segue

$$(3.12) \quad 2\mathbf{l} \cdot \mathbf{s} |n l j m_j\rangle = \left[ j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] |n l j m_j\rangle.$$

Utilizzando poi la relazione

$$(3.13) \quad \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \int_0^\infty R_{nl}^2(r) \frac{dr}{r} = \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 \frac{2}{n^3 l(l+1)(2l+1)}$$

si ottiene infine la seguente espressione per la correzione dell'energia dovuta all'interazione spin-orbita:

$$(3.14) \quad (\Delta E_n)_{so} = Z\mu_B^2 \left\langle \frac{2\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}}{r^3} \right\rangle = mc^2 (Z\alpha)^4 \frac{1}{2n^3} \frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{l(l+1)(2l+1)}.$$

Osserviamo che l'ultima espressione risulta indeterminata per  $l = 0$ ,  $j = \frac{1}{2}$ , poiché in questo caso si annullano tanto il numeratore che il denominatore della frazione. Questa ambiguità scompare quando si considera la correzione complessiva  $\Delta E_n$ .

## 4. Struttura fine dei livelli

La correzione del livello  $n$  all'ordine  $(Z\alpha)^4$  si ottiene sommando i contributi (2.10) e (3.14) e si ha quindi il seguente risultato:

$$(4.1) \quad \Delta E_n = -\frac{1}{2} mc^2 (Z\alpha)^4 \frac{1}{n^3} \left[ \frac{2}{2l+1} - \frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{l(l+1)(2l+1)} - \frac{3}{4n} \right].$$

La somma dei primi due termini nella parentesi quadra si riduce a una forma molto semplice. Infatti per un dato  $l$  e per  $j = l \pm \frac{1}{2}$  si ha

$$(4.2) \quad \begin{aligned} \frac{2}{2l+1} - \frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{l(l+1)(2l+1)} &= \frac{1}{2l+1} \left[ 2 - \frac{(l \pm \frac{1}{2})(l \pm \frac{1}{2} + 1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{l(l+1)} \right] \\ &= \frac{1}{2l+1} \left[ 2 - \frac{\pm l \pm \frac{1}{2} - \frac{1}{2}}{l(l+1)} \right] = \frac{1}{2l+1} \left[ 2 \mp \frac{1}{l + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}} \right] = \frac{1}{l \pm \frac{1}{2} + \frac{1}{2}} \\ &= \frac{1}{j + \frac{1}{2}}. \end{aligned}$$

Per la struttura fine del livello  $n$  si ottiene quindi la seguente formula:

$$(4.3) \quad \Delta E_n = \Delta_{nj} = -mc^2 (Z\alpha)^4 \frac{1}{2n^3} \left( \frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right).$$

Questa coincide con il termine di ordine  $(Z\alpha)^4$  che si ottiene sviluppando la soluzione esatta<sup>4</sup> dell'equazione di Dirac in serie di potenze di  $(Z\alpha)^2$ .

Dalla (4.3) si vede che gli spostamenti del livello  $E_n$  dipendono soltanto dai numeri quantici  $n$  e  $j$  e non da  $l$ . Questo fatto ha due conseguenze importanti: (1) che il livello  $E_n$  si separa in un multipletto di livelli che dipendono solo da  $j$ , e (2) che questi livelli sono degeneri rispetto a  $l$  ed a  $m_j$ .

Esaminiamo più in dettaglio le proprietà dello spettro. Fissato  $n$ ,  $j$  prende tutti i valori seminteri da  $\frac{1}{2}$  fino a  $n - \frac{1}{2}$ , in totale  $n$  valori distinti. Pertanto il livello  $E_n$  della (1.1) si separa in un multipletto di  $n$  livelli, ciascuno corrispondente a un valore di  $j$ . Dalla (4.3) si vede poi che gli spostamenti  $\Delta_{nj}$  sono tutti negativi e crescenti in valore relativo al crescere di  $j$ . In altre parole, l'energia dei livelli cresce al crescere di  $j$ . La distanza fra i livelli va invece a diminuire.

Come si è detto, i livelli sono degeneri rispetto a  $l$  e a  $m_j$ . Per un dato  $j$ ,  $l$  può assumere i due valori  $j - \frac{1}{2}$  e  $j + \frac{1}{2}$ , salvo che per  $j = n - \frac{1}{2}$ , dove l'unico valore possibile è  $l = j - \frac{1}{2} = n - 1$ . La degenerazione rispetto a  $m_j$  è ovviamente sempre uguale a  $2j + 1$ . In definitiva i livelli del multipletto sono degeneri  $2(2j + 1)$  volte, eccetto il più alto, con  $j = n - \frac{1}{2}$ , che è degenero  $2j + 1$

---

<sup>4</sup> Gli autovalori dell'energia dell'equazione di Dirac per gli stati legati di un atomo idrogenoide dipendono da  $n$  e da  $j$  e sono dati dalla formula

$$E_{nj} = mc^2 \left\{ \left[ 1 + \left( \frac{Z\alpha}{n - \delta_j} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} - 1 \right\}, \quad \text{dove} \quad \delta_j = (j + \frac{1}{2}) - \sqrt{(j + \frac{1}{2})^2 - (Z\alpha)^2}.$$

Sviluppando in serie di potenze di  $(Z\alpha)^2$  si trova:  $E_{nj} = E_n + \Delta_{nj} +$  termini di ordine  $mc^2(Z\alpha)^6$ .

volte. Si verifica facilmente che il numero complessivo di stati con un dato  $n$  è  $2n^2$ , come deve essere.

Per concludere, calcoliamo a titolo di esempio i seguenti valori numerici:

- lo spostamento dell'energia dello stato fondamentale dell'idrogeno risulta

$$\Delta_{1\frac{1}{2}} = -\frac{1}{8}mc^2\alpha^4 = -1.81 \times 10^{-4} \text{ eV};$$

- la separazione fra i livelli del doppietto con  $n = 2$  risulta

$$\Delta_{2\frac{3}{2}} - \Delta_{2\frac{1}{2}} = \frac{1}{32}mc^2\alpha^4 = 4.53 \times 10^{-5} \text{ eV}.$$