

Struttura fine dell'atomo di idrogeno

(Queste note costituiscono una guida allo studio della sezione del Griffiths a questo dedicata nel capitolo 6)

Gli spin-orbitali atomici¹, $|n l m_l m_s\rangle$, sono autofunzioni dell'Hamiltoniana per l'atomo di idrogeno:

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \quad (1)$$

e hanno autovalori (livelli energetici)

$$E_n = -\frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (2)$$

noti come energie di Bohr, con degenerazione $2n^2$, ovvero, tutti i livelli a parità del numero quantico principale hanno la stessa energia.²

In realtà la (1) è incompleta. Mancano dei termini correttivi che, introdotti, comportano delle correzioni ai livelli energetici espressi dalla (2). Per quantificare le correzioni che mancano, viene introdotta la **costante di struttura fine** α :

$$\alpha \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \cong \frac{1}{137.036}$$

con c velocità della luce ($c = 3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$)

Le energie di Bohr della (2) sono grandezze proporzionali a α^2 , infatti la (2) può essere riscritta come:

$$E_n = -\frac{\alpha^2 mc^2}{2} \frac{1}{n^2}$$

Le correzioni più importanti che vanno introdotte sono due termini che vengono chiamati termini di **struttura fine** e che hanno valori più piccoli delle energie di Bohr di un fattore α^2 (è proporzionale a $\alpha^4 mc^2$). I due termini sono rispettivamente un **correzione relativistica** e il cosiddetto **accoppiamento spin-orbita**.

C'è poi un termine, il **Lamb shift**, che va come $\alpha^5 mc^2$, dovuto all'interazione dell'elettrone con il campo elettromagnetico medio di fondo, che è una quantità non nulla. In quella che è chiamata QED (Quantum Elettrodynamics), teoria sviluppata a partire dagli anni 50, vengono descritti i campi

¹ Nella notazione ket manca S , il numero di spin, che essendo sempre $\frac{1}{2}$ in quanto trattiamo orbitali elettronici, viene omissso

² Attenzione, la degenerazione degli orbitali è n^2 se consideriamo però gli spin-orbitali, abbiamo due possibili stati di spin per ogni orbitale, quindi la degenerazione raddoppia.

elettromagnetici all'interno della meccanica quantistica. La spinta a sviluppare questa teoria viene proprio dall'osservazione di strani *shift* in alcuni livelli dell'idrogeno, che non potevano essere spiegati solo con la relatività. Semplificando al massimo il concetto, si scopre che gli elettroni legati di un atomo continuamente emettono e riassorbono dei fotoni, generando un campo elettromagnetico medio di fondo. L'interazione con questo campo da parte degli elettroni stessi è alla base degli *shift* osservati da Lamb

Infine, c'è la cosiddetta **struttura iperfine**, dovuta all'interazione tra i dipoli magnetici rappresentati dallo spin dell'elettrone e lo spin del protone del nucleo dell'atomo. Questa correzione è molto piccola, va come $\frac{m}{m_p} \alpha^4 mc^2$

Noi non entriamo nel dettaglio di queste interazioni. Ci soffermiamo di più sull'interazione spin-orbita e soprattutto andiamo a vedere qualitativamente come cambiano gli allineamenti dei livelli quando vengono introdotte queste correzioni.

Struttura fine

Correzioni relativistiche.

(la prima parte è solo per i curiosi: gli altri possono saltare direttamente alla equazione (3))

La teoria della relatività, sviluppata da Einstein nei primi anni del 1900, insegna che vanno riviste le trasformazioni di Galileo che dicono come sono legate le coordinate e le grandezze fisiche tra due sistemi di riferimento in moto relativo tra loro. Il risultato più eclatante è che niente può muoversi ad una velocità maggiore della velocità della luce, c . E questo è vero anche se ho due sistemi che si muovono uno rispetto all'altro e considero la velocità relativa tra i due. (Ovvero: ho due pianeti che si avvicinano tra loro con velocità v_{rel} , accendo sul pianeta 1 una lampadina, la velocità con cui la luce generata dalla lampadina va verso il pianeta 2, vista dal pianeta 2, NON è $v_{rel} + c$ ma è c)

Questo aspetto, che ha importanza solo se le velocità v_{rel} in gioco sono non troppo piccole, determina una ridefinizione delle osservabili. In particolare, l'energia cinetica, la cui forma quantistica abbiamo sempre ricavato dalla definizione classica:

$$T = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

deve invece essere scritta nella sua forma relativistica, che è:

$$T = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - (v/c)^2}} - mc^2$$

e va espressa in funzione del momento relativistico :

$$p = \frac{mv}{\sqrt{1 - (v/c)^2}}$$

Esprimendo T in funzione di p, nel caso relativistico, si ha (vd Griffiths ma non serve...):

$$T = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} - mc^2$$

Se p è piccolo rispetto a mc, come accade ad esempio per l'elettrone dell'atomo di idrogeno, l'equazione precedente può essere approssimata dallo sviluppo in serie di Taylor come:

$$T = mc^2 \left(\sqrt{1 + \left(\frac{p}{mc}\right)^2} - 1 \right) \approx mc^2 \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{p}{mc}\right)^2 - \frac{1}{8} \left(\frac{p}{mc}\right)^4 + \dots - 1 \right]$$

ovvero:

$$T = \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3 c^2} + \dots$$

Il primo termine è uguale alla forma classica e possiamo trattare il secondo termine come una perturbazione.

Considerando quindi gli operatori relativistici, devo introdurre una correzione all'energia cinetica dell'equazione di Schrödinger che è approssimata da:

$$H'_{rel} = -\frac{p^4}{8m^3 c^2} \quad (3)$$

Se calcolo i valori di aspettazione dell'energia applicando la teoria delle perturbazioni trovo che alle energie di Bohr devo aggiungere una correzione relativistica (vd Griffiths se interessa la derivazione):

$$E'_{rel} = \langle n \ l \ m_l \ m_s | H'_{rel} | n \ l \ m_l \ m_s \rangle = -\frac{(E_n)^2}{2mc^2} \left[\frac{4n}{l + 1/2} - 3 \right]$$

che può essere scritta anche come:

$$E'_{rel} = E_n \frac{\alpha^2}{n^2} \left[\frac{n}{l+1/2} - \frac{3}{4} \right] \quad (4)$$

I livelli quindi si abbassano di una quantità di circa 10^{-5} volte i loro valori non relativistici.

Nota: le correzioni E_r^1 dipendono anche da l. La perturbazione relativistica mi rompe la degenerazione dei livelli.

C'è un secondo termine relativistico che interviene. Si chiama termine di Darwin e dipende dal fatto che gli elettroni non possono essere considerati una particella puntiforme e di conseguenza il potenziale elettrostatico che sentono per la presenza del protone, va riformulato prevedendo una sorta di estensione spaziale dell'elettrone (pari alla cosiddetta lunghezza di Compton

dell'elettrone). Questo termine abbassa di un ulteriore fattore simile al precedente i soli livelli con $l=0$:

$$E'_D = -\frac{E_n \alpha^2}{n}, \text{ per } l = 0 \quad (5)$$

Correzione spin-orbita.

La trattazione relativistica che noi stiamo descrivendo consente di introdurre, sotto forma di perturbazioni, le correzioni relativistiche che furono implementate da Dirac nella sua equazione, che è la versione relativistica dell'Equazione di Schrödinger. Noi non la trattiamo perché prevede dei passaggi che vanno oltre lo scopo del corso. Importante sapere però che l'equazione di Dirac include, oltre alle correzioni che abbiamo visto sopra, anche lo spin, al contrario di quella di Schrödinger. Per questo motivo non abbiamo messo l'esistenza dello spin come postulato della meccanica quantistica, perché lo spin è incluso una volta che si adotti l'equazione di Dirac al posto di quella di Schrödinger. Per includere nella nostra trattazione lo spin dobbiamo considerare una terza perturbazione, la correzione spin-orbita. Alla hamiltoniana va aggiunto un termine correttivo H'_{SO} definito come:

$$H'_{SO} = \left(\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{m^2 c^2 r^3} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \quad (6)$$

dove \mathbf{S} e \mathbf{L} sono rispettivamente l'operatore spin e l'operatore momento angolare dell'elettrone.

La (6) si ricava pensando all'elettrone come ad una particella con un definito momento di dipolo magnetico, che si vede girare attorno il protone (ci mettiamo perciò nel sistema di riferimento dell'elettrone). Una carica che mi gira intorno è una spira di corrente, e io sono al suo centro. Una spira di corrente genera un campo magnetico. Quindi l'elettrone si vede immerso in un campo magnetico, e questo esercita su di esso una forza, perché lui ha un momento di dipolo magnetico. La (6) si può intuire in questo modo (chi vuole veda la trattazione sul Griffiths), anche se questa trattazione classica ha dei limiti. Non riesce infatti a calcolare esattamente il rapporto giromagnetico dell'elettrone per la sua parte di spin (vedi scheda su effetto Zeeman semplificato per sapere cos'è il rapporto giromagnetico)

La presenza del termine $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$ nella Hamiltoniana ha una prima conseguenza importantissima: l'hamiltoniana non commuta più con \mathbf{L} e con \mathbf{S} . Continua a commutare con L^2 e con S^2 ma non con L_z e S_z .

Gli autostati dell'Hamiltoniana non saranno più quindi autostati anche di \mathbf{L} e \mathbf{S} . Occorre introdurre dei nuovi operatori per avere un CSCO su cui costruire una base di autostati.

Questi nuovi operatori sono il quadrato del momento angolare totale \mathbf{J} , J^2 e la sua componente J_z .

Il momento angolare totale è definito come la somma del momento angolare orbitale e del momento angolare di spin:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (7)$$

In sostanza, per trovare dei buoni autostati da utilizzare per calcolare gli effetti della correzione spin-orbita data dalla (6), dovremo trovare delle combinazioni lineari degli orbitali atomici $|n l m_l m_s\rangle$ che ci forniscano dei nuovi orbitali con J e Jz definiti e che non saranno più autovettori di Lz e Sz. I nuovi orbitali, che indicheremo $|n l j m_j\rangle$, si costruiranno attraverso le regole di somma dei momenti angolari, utilizzando i coefficienti di Clebsch-Gordan (sezione 4.4.3).

Una volta definiti i nuovi orbitali $|n l j m_j\rangle$, il calcolo dei valori di aspettazione della correzione (6) diventa agevole, perché:

$$J^2 = (\mathbf{L} + \mathbf{S})(\mathbf{L} + \mathbf{S}) = L^2 + S^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$$

e quindi:

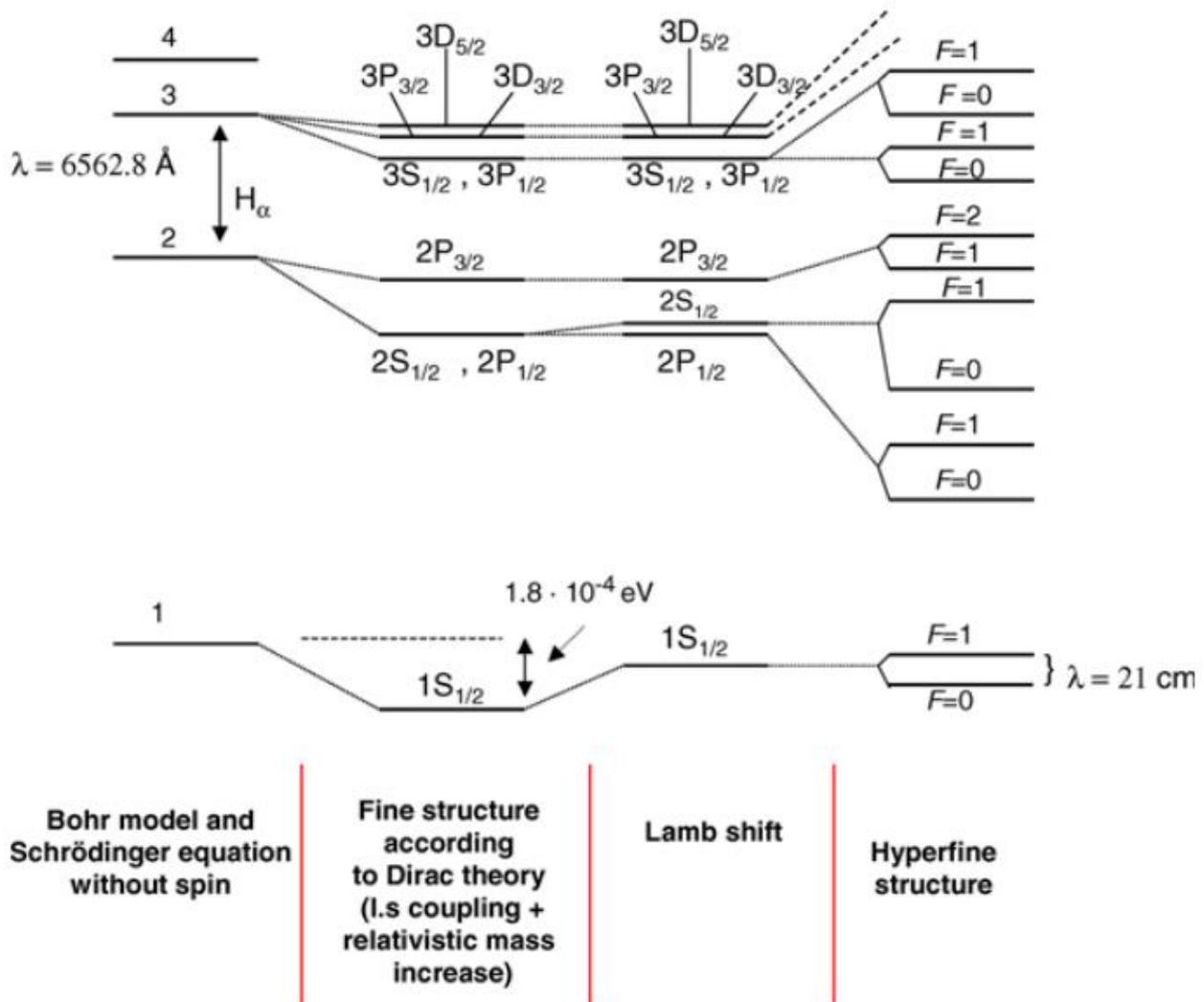
$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2)$$

Gli autovalori di $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ sono quindi: $\frac{\hbar^2}{2}(j(j+1) - l(l+1) - s(s+1))$, con s che in questo caso vale sempre $\frac{1}{2}$.

I livelli energetici dell'atomo di idrogeno, sommando le tre correzioni di struttura fine diventano (non lo dimostriamo) :

$$E_{nj} = - \frac{13.6 \text{ eV}}{n^2} \left[1 + \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4} \right) \right] \quad (8)$$

L'aspetto più importante è che i livelli non dipendono più solo dal numero quantico principale n ma anche dal numero j. Questo comporta che ci sarà uno splitting dei livelli a seconda del loro momento angolare totale J. La figura seguente, presa da A. Rigamonti et al., Structure of Matter © Springer-Verlag Italia 2007, dà una rappresentazione grafica di ciò. I livelli energetici così riordinati danno una rappresentazione più fedele della realtà e riescono a giustificare meglio lo spettro di emissione dell'idrogeno osservato sperimentalmente.



Alla luce di quanto visto qui, anche l'effetto Zeeman va rivisto ed il risultato sarà molto fedele all'esperimento (vedi scheda relativa su moodle).