



UNIVERSITÀ  
di CATANIA

**Approfondimento del corso di Meccanica quantistica II:**

**La struttura fine dell'atomo di Idrogeno**

Cosimo Inserra  
N<sup>0</sup> matricola B04/000034  
Laurea specialistica in Fisica

## La struttura fine dell'atomo di Idrogeno

Il presente elaborato ha la funzione di approfondire l'applicazione della teoria perturbativa nel caso della struttura fine dell'atomo di Idrogeno.

L'espressione dell'hamiltoniano che descrive l'atomo è:

$$H_0 = P^2/2\mu + V(R) \quad (1)$$

Il primo termine, dove  $\mu$  indica la massa ridotta, rappresenta l'energia cinetica, mentre il secondo indica l'interazione elettrostatica tra l'elettrone ed il protone.

Ma questa espressione è soltanto un'approssimazione dato che non sono considerati gli effetti relativistici; infatti tramite accurati esperimenti di spettroscopia si sono osservati fenomeni non spiegabili esclusivamente con l'hamiltoniano precedente, quindi è necessario aggiungere un termine correttivo ( $W$ ) all'hamiltoniano libero(1):

$$H = H_0 + W \quad (2)$$

Se questo termine correttivo è decisamente minore del termine libero, si può procedere all'analisi del sistema tramite la teoria delle perturbazioni, scegliendo come perturbazione  $W$ .

$W$  sarà responsabile dell'effetto di struttura fine nei livelli energetici dell'atomo, così come di quello di struttura hyperfine.

Inizialmente bisogna dare una forma analitica alla parte perturbativa che, avendo a che fare con termini relativistici, dovrà soddisfare entrambi i postulati della relatività speciale; l'equazione che ha queste proprietà è quella di Dirac relativamente ad un elettrone che sente un potenziale generato dal protone. Nella stesura di questa equazione bisogna considerare il fatto che il sistema in analisi è debolmente relativistico.

Una volta introdotti anche gli operatori di spin e conosciuta l'equazione di Dirac per il caso in questione (dimostrazione che esula dai compiti dell'approfondimento), è possibile scrivere il termine aggiuntivo tramite uno sviluppo in serie di  $v/c$  limitandola ai primi termini, ottenendo così l'hamiltoniano completo:

$$H = m_e c^2 + \frac{P^2}{2m_e} + V(R) - \frac{P^4}{8m_e^3 c^2} + \frac{1}{2m_e^2 c^2 R} \frac{dV(R)}{dR} L \cdot S + \frac{\hbar^2}{8m_e^2 c^2} \Delta V(R) + \dots \quad (3)$$

dove si è assunta la massa del protone infinitamente pesante ( $m_p \gg m_e$ ) e si è quindi sostituita la  $m_e$  alla massa ridotta del sistema ( $\mu$ ). Nella (3) il primo termine rappresenta l'energia della massa restante dell'elettrone, il secondo ed il terzo corrispondono ad  $H_0$ ; tutti gli altri sono i vari termini che costituiscono  $W$ , chiamati termini di struttura fine:

$$-\frac{P^4}{8m_e^3c^2} = W_{mv(mass-velocity)} \quad (4)$$

$$\frac{1}{2m_e^2c^2R} \frac{dV(R)}{dR} L \cdot S = W_{SO(spin-orbit)} \quad (5)$$

$$\frac{\hbar^2}{8m_e^2c^2} \Delta V(R) = W_{D(Darwin)} \quad (6)$$

1) Il primo di questi termini di struttura fine  $W_{mv}$  è legato alla variazione della massa con la velocità, ottenuto ricorrendo all'espressione relativistica dell'energia per una particella di massa  $m_e$ :

$E = c\sqrt{p^2 + m_e^2c^2}$  ; con questa come base si può effettuare uno sviluppo in serie di  $|p|/m_e c$ , sempre fermandosi ai primi ordini, così ottenendo:

$$E = m_e c^2 + \frac{p^2}{2m_e} - \frac{p^4}{8m_e^3c^2} + \dots \quad (7)$$

dove il terzo termine è l' $W_{mv}$  che compare nella (3) e rappresenta la prima correzione all'energia dovuta alla variazione relativistica della massa con la velocità.

Per comprendere il peso di questa prima correzione rispetto all'hamiltoniano libero basta rapportare le due quantità:

$$\frac{W_{mv}}{H_0} \cong \frac{\frac{p^4}{8m_e^3c^2}}{\frac{p^2}{2m_e}} = \frac{p^2}{4m_e^2c^2} = \frac{1}{4} \left( \frac{v}{c} \right)^2 \cong \mathbf{a}^2 \cong \left( \frac{1}{137} \right)^2 \quad (8)$$

2) Il termine  $W_{SO}$  è inerente all'accoppiamento spin-orbita; l'elettrone muovendosi all'interno del campo elettrostatico  $E$  creato dal protone genera un campo magnetico  $B$  descritto dalla seguente formula:

$$B = -\frac{1}{c^2} v \times E \quad (9)$$

ed essendo  $E = -\frac{dV(r)}{qdr} \frac{r}{r}$ , dove il potenziale corrisponde all'energia elettrostatica dell'elettrone

$V(r) = -\frac{e^2}{r}$ , si può riscrivere la (9) come:

$$B = \frac{dV(r)}{qc^2 r dr} \frac{p}{m_e} \times r \quad (10)$$

Considerando anche il momento magnetico intrinseco dell'elettrone  $M_s = qS/m_e$  che interagisce col campo magnetico descritto dalla (10) la corrispondente energia d'interazione è data da:

$$W = -M_s \cdot B = \frac{1}{m_e^2 c^2} \frac{1}{R} \frac{dV(R)}{dR} L \cdot S = \frac{e^2}{m_e^2 c^2} \frac{1}{R^3} L \cdot S \quad (11)$$

Questo rappresenta l'interazione del momento magnetico dell'elettrone con il campo magnetico visto dallo stesso.

Essendo sia  $L$  che  $S$  dell'ordine di  $\hbar$  si avrà che  $W_{SO} \cong e^2 \hbar^2 / m_e^2 c^2 R$  e per vedere il peso di questo contributo si rapporta anch'esso rispetto all'hamiltoniano libero, ottenendo un ordine di grandezza analogo all'altro termine finora osservato:

$$\frac{W_{SO}}{H_0} \cong \frac{\frac{e^2 \hbar^2}{m_e^2 c^2 R^3}}{\frac{e^2}{R}} = \frac{\hbar^2}{m_e^2 c^2 R^2} \cong \frac{e^4}{\hbar^2 c^2} = \mathbf{a}^2 \quad (12)$$

dove si è posto  $R$  dell'ordine del raggio di Bohr  $a_0 = \hbar^2 / m_e e^2$ .

**3)** L'ultimo termine  $W_D$  è legato al fatto che, contrariamente all'equazione di Dirac dove sia l'interazione fra gli elettroni che il campo coulombiano generato dal nucleo sono "locali", il caso affrontato presenta un'interazione fra elettroni ed un campo che diventano "non locali".

Per avere un'idea più chiara delle conseguenze basti pensare che il potenziale non abbia più la forma  $V(R)$ , ma sia dato da un'espressione del tipo  $\int d^3 \mathbf{r} f(\mathbf{r}) V(\mathbf{r} + \mathbf{r})$  dove  $f(?)$  è una funzione che assume valori significativi solo in un intorno di volume pari a  $(\hbar/m_e c)^3$  e centrato a  $? = 0$ . La migliore approssimazione di questo potenziale è data da un'espansione in serie di Taylor nelle vicinanze di  $? = 0$ ; il primo termine di questa espansione è zero a causa della simmetria della funzione  $f(?)$ , mentre il secondo risulta, compreso d'integrazione, dell'ordine di  $(\hbar/m_e c)^2 \Delta V(R)$ .

Sostituendo, nel termine di Darwin, il potenziale elettrostatico  $V(r) = -\frac{e^2}{r}$  è possibile scriverlo come:

$$W_D = -e^2 \frac{\hbar^2}{8m_e^2 c^2} \Delta \left( \frac{1}{R} \right) = \frac{pe^2 \hbar^2}{2m_e^2 c^2} \mathbf{d}(R) = \frac{pe^2 \hbar^2}{2m_e^2 c^2} |\mathbf{y}(0)|^2 \quad (13)$$

dove  $\mathbf{y}(0)$  è il valore della funzione d'onda all'origine, la quale è diversa da zero solo per gli elettroni  $s$  e quindi il termine di Darwin è valido solo per questi.

Questa funzione ha un ordine di grandezza pari a  $|\mathbf{y}(0)|^2 \cong \frac{1}{a_0^3} = \frac{m_e^3 e^6}{\hbar^6}$  e di conseguenza l'ordine del termine in questione è di  $W_D = m_e c^2 \frac{e^8}{\hbar^4 c^4} = m_e c^2 \mathbf{a}^4$ , mentre per l'hamiltoniano libero  $H_0 \cong m_e c^2 \mathbf{a}^2$ ; appare quindi evidente come anche l'ultimo fattore di correzione abbia un ordine di grandezza pari ai precedenti, infatti:

$$\frac{W_D}{H_0} \cong \mathbf{a}^2 \quad (14)$$

Come si nota tutti i termini di struttura fine sono di un fattore  $10^4$  più piccoli dell'hamiltoniano dato dalla (1).

I livelli energetici dell'atomo di idrogeno dipendono esclusivamente dal numero quantico  $n$ , se ci si ferma alla descrizione data dalla (1). I livelli  $2s$  e  $2p$  hanno quindi la medesima energia pari a  $-\frac{1}{8} m_e c^2 \mathbf{a}^2$  e se si ignora lo spin si osserva come il primo è composto da un solo stato, mentre il secondo da tre stati che differiscono per il numero quantico  $m_L$ , relativo alla terza componente del momento angolare. Considerando lo spin, la degenerazione dei due livelli cambia dato che bisogna considerare le componenti dello spin  $S_z$ , per l'elettrone con numero quantico  $m_S = \pm 1/2$  e  $I_z$ , per il protone, con  $m_I = \pm 1/2$ . Una possibile base ortonormale sarà del tipo:

$$\left| n = 2; l = 0; m_L = 0; m_S = \pm \frac{1}{2}; m_I = \pm \frac{1}{2} \right\rangle \quad \text{per il livello } 2s \text{ con una dimensione pari a } 4$$

$$\left| n = 2; l = 1; m_L = -1, 0, +1; m_S = \pm \frac{1}{2}; m_I = \pm \frac{1}{2} \right\rangle \quad \text{per il livello } 2p \text{ con una dimensione pari a } 12$$

In accordo con quanto appena detto si osserva che la degenerazione del livello  $n = 2$  è eguale a 16. Per poter calcolare gli effetti perturbativi dati dalla  $W$  è necessario risolvere, oltretutto si diagonalizza, la matrice  $16 \times 16$  per poter trovare le correzioni al primo ordine all'energia, correzioni che corrispondono agli autovalori della funzione in pieno accordo con il metodo perturbativo utilizzato.

Questa degenerazione riscontrata per il secondo livello dell'atomo è parzialmente distrutta dalla  $W_f$  e la struttura che appare in seguito alla parziale rimozione della degenerazione viene chiamata **struttura fine**. In realtà la degenerazione può essere completamente rimossa se si considerano anche i termini di struttura hyperfine legati ai momenti magnetici delle due particelle, infatti la perturbazione si divide in due parti  $W = W_f + W_{hf}$ , ma in questo approfondimento si considererà solo il termine di struttura fine.

La matrice  $W_f$  non dipende dallo spin del protone, come si può notare dalla (3); quindi è possibile effettuare un primo ridimensionamento dimezzando il tutto e portando la matrice a dimensione 8.

Come secondo passo si osserva che  $W_f$  commuta con  $L^2$ , il quale a sua volta commuta ovviamente con i tre termini perturbativi dati dalle (4), (5), e (6), e con gli operatori S, R e  $P^2$ . Di conseguenza gli stati dei livelli  $2s$  e  $2p$  sono autostati di  $L^2$  e, siccome esso commuta con la matrice considerata, non si avranno elementi di matrice dati da una miscela di stati  $2s$  e  $2p$ , con la conseguenza di un'ulteriore semplificazione della matrice  $8 \times 8$  che si divide in una  $2 \times 2$  relativa al livello  $2s$  ed una matrice  $6 \times 6$  legata al livello  $2p$ , come è riportato in figura:

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{cc}
 & \begin{array}{cc} 2s & 2p \end{array} \\
 \begin{array}{c} \backslash \quad \backslash \\ \backslash \quad \backslash \end{array} & \begin{array}{c} | \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{c} 2p \\ 0 \end{array} & \begin{array}{c} 0 \\ \backslash \quad \backslash \quad \backslash \quad \backslash \quad \backslash \quad \backslash \\ \backslash \quad \backslash \quad \backslash \quad \backslash \quad \backslash \quad \backslash \\ \backslash \quad \backslash \quad \backslash \quad \backslash \quad \backslash \quad \backslash \\ \backslash \quad \backslash \quad \backslash \quad \backslash \quad \backslash \quad \backslash \\ \backslash \quad \backslash \quad \backslash \quad \backslash \quad \backslash \quad \backslash \end{array} \\
 & = (W_f)_{n=2}
 \end{array}
 \end{array}$$

In maniera diversa si può notare l'assenza dei termini misti se si applica una riflessione alla matrice  $W_f$ ; S ed L rimarranno invariati, mentre P cambia in  $-P$ ; ma questo è presente solo in termini di potenze pari che annullano il cambiamento, quindi  $W_f$  è invariante per riflessione e non possono esistere termini misti che avrebbero dovuto avere parità opposta.

Si possono analizzare le due metriche separatamente:

a) la dimensione della matrice del livello  $2s$  è legata ai valori che può assumere la sua componente  $m_S$ ; il termine di Darwin e quello della massa non dipendono da S e le matrici che li rappresentano sono proporzionali alla matrice identità moltiplicata per dei coefficienti:

$$\langle n; l; m_L | -\frac{P^4}{8m_e^3 c^2} | n; l; m_L \rangle \quad \rightarrow \quad \langle W_{mv} \rangle_{2s} = -\frac{13}{128} m_e c^2 a^4 \quad (15)$$

$$\langle n; l; m_L | \frac{\hbar^2}{8m_e^2 c^2} q\Delta V(R) | n; l; m_L \rangle \quad \rightarrow \quad \langle W_D \rangle_{2s} = \frac{1}{16} m_e c^2 a^4 \quad (16)$$

Dopo il calcolo dei primi due elementi di matrice, si può passare a quello dell'accoppiamento spin-orbita, ma questo termine è riducibile ad una espressione del tipo  $\langle l=0; m_L=0 | L_{x,y,z} | l=0; m_L=0 \rangle$  che è pari a zero dato che il numero quantico  $l=0$ ; quindi:

$$\langle W_{so} \rangle_{2s} = 0 \quad (17)$$

Sotto l'effetto dei termini di struttura fine il (sub)livello  $2s$  è spostato, rispetto al valore calcolato nel caso dell'hamiltoniano libero, di un valore pari a  $-5m_e c^2 \mathbf{a}^4 / 128$ .

**b)** dalla struttura di  $W_{mv}$  e  $W_D$  si evince come entrambi i termini commutino con  $R$  e  $P^2$  e di conseguenza siano invarianti rispetto alle variabili orbitali; inoltre nessuno dei due presenta l'operatore di spin o componenti di esso; in base a ciò, come anche nel caso del (sub)livello  $2s$ , entrambi gli elementi di matrice dei due termini sono proporzionali alla matrice identità:

$$\langle W_{mv} \rangle_{2p} = -\frac{7}{384} m_e c^2 \mathbf{a}^4 \quad (18)$$

$$\langle W_D \rangle_{2p} = 0 \quad (19)$$

Il risultato della (19) è facilmente spiegabile col fatto che la (13) ammette valori solo per  $l=0$ , mentre qui si sta osservando uno stato di tipo  $p$ , cioè con  $l=1$ .

Inerentemente al terzo termine bisogna andare a calcolare gli elementi di matrice:

$$\left\langle n=2; l=1; s=\frac{1}{2}; m_L^I; m_S^I \left| \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{R^3} L \cdot S \right| n=2; l=1; s=\frac{1}{2}, m_L; m_S \right\rangle \quad (20)$$

Usando la rappresentazione delle coordinate è possibile separare la parte radiale da quella angolare e di spin nel seguente modo:

$$\mathbf{z}_{2p} \langle l; s; m_L^I; m_S^I | L \cdot S | l; s; m_L; m_S \rangle \quad (21)$$

dove la parte radiale a moltiplicare equivale a:

$$\mathbf{z}_{2p} = \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \int_0^\infty \frac{1}{r^3} |R_{21}(r)|^2 r^2 dr = \frac{1}{48\hbar^2} m_e c^2 \mathbf{a}^4 \quad (22)$$

A questo punto il problema si riduce a diagonalizzare l'operatore  $L \cdot S$ , ma per far ciò bisogna scegliere una base con cui operare; la scelta può ricadere su due differenti basi:

$$1) \quad \left| l=1; s=\frac{1}{2}; m_L; m_S \right\rangle \quad 2) \quad \left| l=1; s=\frac{1}{2}, j; m_j \right\rangle$$

La prima è relativa agli operatori  $L^2, S^2, L_z, S_z$ , mentre la seconda, dove si è introdotto il momento angolare totale  $J = L+S$  e la sua terza componente  $J_z$ , è costruita con gli autostati di  $L^2, S^2, J^2, J_z$ .

La seconda base, con  $j$  che può prendere due distinti valori ( $j = 1+1/2$  e  $j = 1-1/2$ ), si può ottenere dalla prima tramite l'utilizzo dei coefficienti di Clebsch-Gordan e si adegua meglio al problema, dato che  $J^2$  commuta sia con  $S$  che con  $L$ ; infatti  $J^2 = (L+S)^2 = L^2 + S^2 + 2L \cdot S$  e quindi

$\mathbf{z}_{2p} L \cdot S = \frac{1}{2} \mathbf{z}_{2p} (J^2 - L^2 - S^2)$ ; applicando l'operatore così siffatto agli stati della base 2) si ottiene:

$$\mathbf{z}_{2p} L \cdot S |l; s; j; m_j\rangle = \frac{1}{2} \mathbf{z}_{2p} \hbar^2 \left[ j(j+1) - 2 - \frac{3}{4} \right] |l; s; j; m_j\rangle \quad (23)$$

Dalla (23) si può ben notare come gli autovalori dell'operatore dipendano esclusivamente da  $j$  e non da  $m_j$ ; procedendo con i calcoli si ottiene:

$$\frac{1}{2} \mathbf{z}_{2p} \left[ \frac{3}{4} - 2 - \frac{3}{4} \right] \hbar^2 = -\mathbf{z}_{2p} \hbar^2 = -\frac{1}{48} m_e c^2 \mathbf{a}^4 \quad \text{per } j = 1/2 \quad (24)$$

$$\frac{1}{2} \mathbf{z}_{2p} \left[ \frac{15}{4} - 2 - \frac{3}{4} \right] \hbar^2 = +\frac{1}{2} \mathbf{z}_{2p} \hbar^2 = \frac{1}{96} m_e c^2 \mathbf{a}^4 \quad \text{per } j = 3/2 \quad (25)$$

Appare ora più chiaro il fatto che la perturbazione abbia distrutto parte della degenerazione dei livelli energetici; infatti la degenerazione del livello  $2p$  è ora pari a sei e dipende solo da  $j$ , lo stato con  $j = 1/2$  ha due livelli degeneri, mentre quello con  $j = 3/2$  ne presenta quattro, ovverosia una degenerazione di  $2j + 1$ , denominata essenziale, per ogni stato con  $j$  diversa. Nello stato  $2s$  la degenerazione è pari a due in accordo con quanto appena riportato.

In definitiva i tre livelli riscontrati  $2s_{1/2}$ ,  $2p_{1/2}$ ,  $2p_{3/2}$  hanno energie differenti rispetto al valore imperturbato del livello  $n = 2$  dato dalla (1) e rappresentano la struttura fine osservabile nell'atomo di idrogeno. I valori di energia di questi tre livelli sono shiftati rispetto a  $-\frac{1}{8} m_e c^2 \mathbf{a}^2$  di:

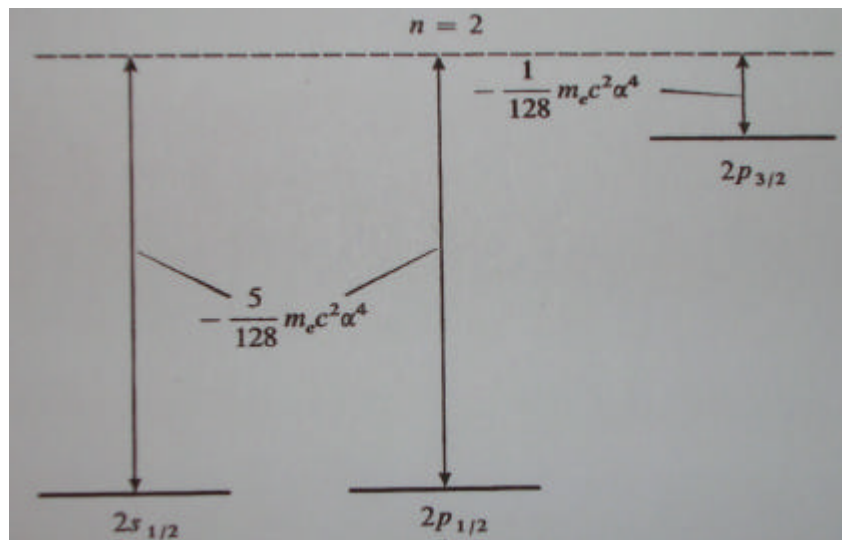
$$-\frac{5}{128} m_e c^2 \mathbf{a}^4 \quad \text{per il livello } 2s_{1/2}$$

$$\left( -\frac{7}{384} - \frac{1}{48} \right) m_e c^2 \mathbf{a}^4 = -\frac{5}{128} m_e c^2 \mathbf{a}^4 \quad \text{per il livello } 2p_{1/2}$$

$$\left( -\frac{7}{384} + \frac{1}{96} \right) m_e c^2 \mathbf{a}^4 = -\frac{1}{128} m_e c^2 \mathbf{a}^4 \quad \text{per il livello } 2p_{3/2}$$

Da questi si nota che i due livelli con  $j = 1/2$  hanno il medesimo valore, cioè sono degeneri; questa degenerazione è detta accidentale, essa non dipende dall'ordine a cui si è arrestato lo sviluppo perturbativo, infatti permane anche per gli ordini successivi, ma può essere rimossa se si tiene conto della natura quantistica del campo elettromagnetico (risultando i due livelli divisi di una quantità chiamata "Lamb shift"). Inoltre la differenza fra i due livelli  $2p$  è da attribuire esclusivamente al termine di accoppiamento spin-orbita, dato che gli altri due termini fanno spostare dello stesso valore l'energia per entrambi i livelli.

Così si mostrano le linee dello spettro dell'idrogeno che presentano la **struttura fine**.



## Appendice

In questa sessione vengono riportate alcune equazioni, precedentemente non scritte per non appesantire l'elaborato, utilizzate per il calcolo dei valori medi dei termini di struttura fine.

$$\langle W_{mv} \rangle_{n,l} = -\frac{1}{2m_e c^2} \left[ (E_n)^2 + 2E_n e^2 \left\langle \frac{1}{R} \right\rangle_{n,l} + e^4 \left\langle \frac{1}{R^2} \right\rangle_{n,l} \right]$$

$$\langle W_D \rangle_{n,l} = \frac{\hbar^2}{8m_e^2 c^2} 4pe^2 |\mathbf{y}_{n,l}(r=0)|^2$$

dove i valori medi delle variabili di posizione per i tre stati  $n = 2$  che costituiscono la struttura fine sono dati dalle seguenti:

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

$$\left\langle \frac{1}{R} \right\rangle_{2p} = \frac{1}{8a_0^3} \frac{1}{3} \int_0^\infty r \left( \frac{r}{a_0} \right)^2 e^{-r/a_0} dr = \frac{1}{24a_0^5} I(3,1) = \frac{1}{4a_0}$$

$$\left\langle \frac{1}{R^2} \right\rangle_{2s} = \frac{1}{2a_0^3} \left[ I(0,1) - \frac{1}{a_0} I(1,1) + \frac{1}{4a_0^2} I(2,1) \right] = \frac{1}{4a_0^2}$$

$$\left\langle \frac{1}{R^2} \right\rangle_{2p} = \frac{1}{24a_0^5} I(2,1) = \frac{1}{12a_0^2}$$

In queste espressioni la funzione  $I$ , con  $k$  e  $p$  interi, è del tipo:

$$I(k, p) = \int_0^\infty r^k e^{-pr/a_0} dr = \frac{ka_0}{p} I(k-1, p) = k! \left( \frac{a_0}{p} \right)^{k+1}$$

dove la seconda eguaglianza è ottenuta tramite un'integrazione per parti e l'ultima tramite una relazione di ricorrenza.

Infine la funzione  $R_{2l}(r)$  presente nel calcolo di  $\psi_{2p}$  è data da:

$$R_{1,2}(r) = \frac{(2a_0)^{-3/2}}{\sqrt{3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \rightarrow \mathbf{z}_{2p} = \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{24a_0^5} I(1,1)$$