3 - Correzioni relativistiche per atomi idrogenoidi

La struttura dei livelli elettronici vista in precedenza può essere modificata da effetti relativistici.

Per una trattazione completa occorrerebbe usare l'equazione di Dirac per l'atomo di idrogeno.

Nel limite non relativistico si possono ricavare però dei termini da trattare con la teoria delle perturbazioni.

A partire da

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

si hanno tre termini:

- termine cinetico
- spin-orbita
- termine di Darwin.

Esaminiamo l'origine di questi termini.

Termine di energia cinetica.

In meccanica relativistica

$$E = \sqrt{m^2c^2 + c^2\vec{p}^{\,2}} = mc^2\left[1 + \frac{\vec{p}^{\,2}}{m^2c^2}\right]^{1/2} \qquad (3.1)$$

per $v \ll c$

$$E \simeq mc^2\left[1 + \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m^2c^2} - \frac{(\vec{p}^{\,2})^2}{8m^4c^4} + \dots\right] =$$

$$= mc^2 + \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m} + \frac{(\vec{p}^{\,2})^2}{8m^3c^2} \qquad (3.2)$$

A parte il termine costante mc^2, il termine $\frac{p^2}{2m}$ compare nella H_0, vi è quindi un termine perturbativo

$$H_1 = -\frac{p^4}{8m^3c^2} \qquad (3.3)$$

Termine spin-orbita.

Ripartiamo dall'hamiltoniana in presenza di un campo e.m. (2.27) con aggiunto il potenziale coulombiano.

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{e}{m}\vec{A}\cdot\vec{p} + \frac{e^2}{2m}\vec{A}^2 \qquad (3.4)$$

Per motivi che diventeranno chiari dopo ci interessa far comparire esplicitamente il campo $\vec{B}$.

Per semplificare supponiamo che il campo sia diretto lungo z: $\vec{B} = (0, 0, B_0)$, poiché deve essere

$\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$, cerchiamo $\vec{A}$

$$\nabla \times \vec{A} = \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ A_x & A_y & A_z \end{vmatrix}$$

$$B_x = \frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} = 0$$

$$B_y = \frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} = 0$$

$$B_z = \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} = B_0$$

Una soluzione di queste equazioni è data da

$$A_x = -\frac{1}{2} y B_0 \qquad A_y = \frac{1}{2} x B_0 \qquad A_z = 0$$

Si vede che questa corrisponde a prendere

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{r}$$

$$\vec{A} = \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ 0 & 0 & B_0/2 \\ x & y & z \end{vmatrix}$$

Si vede anche che è soddisfatta la gauge di Coulomb

$$\nabla \cdot \vec{A} = 0$$

quindi

$$\vec{A}\cdot\vec{p} = \frac{1}{2}\vec{B}\times\vec{r}\cdot\vec{p} = \frac{1}{2}\vec{B}\cdot(\vec{r}\times\vec{p}) = \frac{1}{2}\vec{B}\cdot\vec{L}$$

Nella (3.4) abbiamo, trascurando il termine in A^2

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{e}{2m}\vec{B}\cdot\vec{L} \qquad (3.5)$$

Il termine lineare in B ha un'interpretazione di tipo semiclassico, la carica elettrica lungo l'orbita elettronica è come la corrente di una spira e ad essa è ~~...~~ associato un momento magnetico $\mu = I\pi r^2$, ora

$$I = \frac{q}{T} = q\frac{\omega}{2\pi}$$

$$\mu = q\frac{\omega}{2\pi}\pi r^2 = \frac{qm}{2m}(\omega r)r = \frac{q}{2m}L$$

Con $q=-e$ e passando ad operatori quantistici

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m}\vec{L} \qquad (3.6)$$

Si definisce il magnetone di Bohr

$$\mu_B = \frac{e \hbar}{2 m} \qquad (3.7)$$

e la (3.6) diventa

$$\vec{\mu} = -\mu_B \vec{L}/\hbar$$

$$\mu_B = 9.27408 \; 10^{-24} \; J/T$$

Va aggiunto anche l'effetto prodotto dallo spin, il momento angolare intrinseco dell'elettrone.

Si dimostra che questo comporta l'esistenza di un momento magnetico aggiuntivo dato da

$$\vec{\mu}_S = -\frac{e}{m} \vec{S} = -\frac{2\mu_B}{\hbar} \vec{S} \qquad (3.8)$$

Il fattore 2 deriva dalla teoria relativistica.

La presenza dello spin dell'elettrone ha un'altra conseguenza. Nel sistema di riferimento solidale con l'elettrone, il protone genera un campo magnetico col suo moto, che sarà dato da

$$\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} Ze \frac{\vec{v} \times \vec{r}}{r^3}$$

che diventa

$$\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{Ze}{m r^3} \vec{L}$$

con $V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \rightarrow \frac{dV}{dr} = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$

quindi possiamo scrivere

$$\vec{B} = \frac{\mu_0 \varepsilon_0}{m e} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L} = \frac{1}{m e c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L} \quad (3.9)$$

Il momento magnetico dello spin (3.8) interagisce con questo campo magnetico e abbiamo il termine di interazione spin-orbita

$$H_2 = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = \frac{1}{m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L} \cdot \vec{S}$$

questo termine va corretto con un fattore 2 dovuto alla precessione di Thomas, dovuta al fatto che il moto dell'elettrone non è rettilineo,

per cui

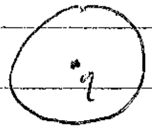
$$H_2 = \frac{1}{2m^2c^2}\,\frac{1}{r}\,\frac{dV}{dr}\,\vec{L}\cdot\vec{S} \qquad (3.9)$$

Ai termini H_1 e H_2 va aggiunto un terzo termine detto di Darwin, è una correzione che tiene conto che per il principio di indeterminazione l'elettrone non è strettamente localizzato, esso è dato da

$$H_3 = \frac{\hbar^2}{8m^2c^2}\,\nabla^2 V(r) \qquad (3.10)$$

ora $$\nabla^2 V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\,\nabla^2\left(\frac{1}{r}\right)$$

Il campo elettrico di una carica puntiforme



$$\int_S \vec{E}\cdot\hat{n}\,dS = \frac{q}{\varepsilon_0}$$

$$\int_S \vec{E} \cdot \hat{n} \, dS = \int_V \nabla \cdot \vec{E} \, d\vec{r}$$

e quindi $\nabla \cdot \vec{E} = \frac{q}{\varepsilon_0} \delta(\vec{r})$

dato che $\vec{E} = -\nabla \phi \rightarrow \nabla^2 \phi = -\frac{q}{\varepsilon_0} \delta(\vec{r})$

$V(r) = -e\phi \qquad q = Ze \qquad$ quindi

$$\nabla^2 V(r) = \frac{Ze^2}{\varepsilon_0} \delta(\vec{r})$$

la (3.10) diventa

$$H_3 = \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \frac{4\pi Z e^2}{4\pi\varepsilon_0} \delta(r) = \frac{\hbar^2 \pi}{2m^2c^2} \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \delta(\vec{r}) \qquad (3.11)$$

Hamiltoniana totale

$$H = H_0 - \frac{p^4}{8m^3c^2} + \xi(r)\,\vec{L}\cdot\vec{S} + \frac{\pi\hbar^2}{2m^2c^2}\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\delta(r) \quad (3.12)$$

Vediamo i tre termini in teoria perturbativa.

(a) Termine cinetico

$$H_1 = -\frac{p^4}{8m^3c^2}$$

$$p^2 = 2m\,(H_0 - V) \quad \rightarrow \quad p^4 = 4m^2\,[H_0 - V]^2$$

$$H_1 = -\frac{1}{2mc^2}\,[H_0 - V]^2$$

I livelli di energia E_n sono degeneri $2n^2$ volte ma H_1 non agisce sullo spin, inoltre dato che $[\vec{L}, p^2] = 0$ H_1 è diagonale in ψ_{nlm}

$$\langle n l m | H_1 | n l m \rangle =$$

$$-\frac{1}{2mc^2} \langle n l m | \left[H_0^2 + V^2 - H_0 V - V H_0 \right] | n l m \rangle$$

$$= -\frac{1}{2mc^2} \Big\{ \langle n l m | H_0^2 | n l m \rangle + \langle n l m | V^2 | n l m \rangle$$

$$- 2 E_n \langle n l m | V | n l m \rangle \Big\} =$$

$$= -\frac{1}{2mc^2} \Big\{ E_n^2 + \frac{Z^2 e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \langle n l m | \frac{1}{r^2} | n m l \rangle$$

$$+ 2 E_n \frac{Z e^2}{4\pi\varepsilon_0} \langle n l m | \frac{1}{r} | n l m \rangle \Big\}$$

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nlm} = \frac{Z}{a_0 n^2}$$

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nlm} = \frac{Z^2}{a_0^2 n^2 (l + 1/2)}$$

quindi

$$\Delta E_1 = \langle n l m | H_1 | n l m \rangle =$$

$$= -\frac{1}{2mc^2}\left[E_n^2 + \frac{Z^2 e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \frac{Z^2}{a_0^2 n^2 (l+\frac{1}{2})} \right.$$

$$\left. + \; 2E_n \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Z}{a_0 n^2} \right]$$

con $E_n = -\frac{Z^2}{2n^2}\alpha mc^2 \qquad \alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\hbar c} = 1/137$

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

il secondo termine diventa

$$E_n \frac{Z^2\alpha^2}{2n^2} \frac{2n}{l+1/2}$$

e si ottiene alla fine

$$\Delta E_1 = -E_n \frac{(Z\alpha)^2}{n^2}\left[\frac{3}{4} - \frac{n}{l+1/2}\right] \qquad (3.13)$$

b) Termine spin orbita

$$H_2 = \xi(r)\, \vec{L} \cdot \vec{S}$$

$$\xi(r) = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{r^3}$$

H_2 commuta con $\vec{L}^2$, quindi è diagonale in l

ma per ogni l ci sono con $-l \leq m \leq l$ e due

direzioni di spin $2\cdot(2l+1)$ stati possibili.

Dobbiamo diagonalizzare H_2 fra $2(2l+1) \times 2(2l+1)$ stati.

Consideriamo una rappresentazione dove $\vec{L}\cdot\vec{S}$ sia

diagonale. Le funzioni d'onda di partenza

sono le autofunzioni di H_0, $\psi_{nlm} \to |n\,l\,m\rangle$.

Va aggiunto lo spin con gli spinori $\chi_{1/2, m_s}$ $m_s = \pm 1/2$

Abbiamo 4 numeri quantici n, l, m, m_s

(N.B. per semplificare indichiamo ~~con~~ m associato a l)

$$\psi_{nlmm_s} = \psi_{nlm}(\vec{r})\, \chi_{\frac{1}{2}, m_s} \rightarrow |n, l, m, m_s\rangle$$

Introduciamo il momento angolare totale

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

le autofunzioni di $\vec{J}^2$ sono anche autofunzioni di J_z

$$[J^2, J_z] = 0 \quad , \quad [J_x, J_y] = i\hbar J_z$$

$$[J_y, J_z] = i\hbar J_x$$

$$[J_z, J_x] = i\hbar J_y$$

$$J^2 \psi_{j m_j} = j(j+1)\hbar\, \psi_{j m_j}$$

$$J_z \psi_{j m_j} = m_j \hbar\, \psi_{j m_j}$$

Le autofunzioni di J^2 e J_z lo sono anche di

S^2 e L^2 e si ottengono come combinazioni lineari

delle funzioni di base $|l\, s\, m\, m_s\rangle$

Le funzioni d'onda $\psi_{n l j m_j}$ sono

autostati di H_0, L^2, S^2, J^2, J_z

con autovalori E_n, $\hbar^2 l(l+1)$, $\hbar^2 s(s+1)$, $\hbar^2 j(j+1)$, $\hbar m_j$

dato che $s = 1/2 \rightarrow j = l \pm \frac{1}{2}$ per $l \neq 0$, $j = \frac{1}{2}$ per $l = 0$,

in quanto a m_j : $m_j = -j, -j+1 \dots, j-1, j$

Ora

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

quindi la perturbazione H_2 si può calcolare

con le funzioni di base $\psi_{n l j m_j}$

$$\Delta E_2 = \langle n l j m_j | \frac{1}{2} \xi(r) \left[J^2 - L^2 - S^2 \right] | n l j m_j \rangle$$

$$= \frac{\hbar^2}{2} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \langle \xi(r) \rangle$$

$$\langle \xi(r) \rangle = \frac{1}{2 m^2 c^2} \frac{Z e^2}{4\pi \varepsilon_0} \langle \frac{1}{r^3} \rangle =$$

$$= \frac{1}{2 m^2 c^2} \frac{Z e^2}{4\pi \varepsilon_0} \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l (l + \frac{1}{2})(l+1)}$$

Per $\boxed{l=0}$ $j=s$ e quindi $\Delta E_2 = 0$

Per $\boxed{l \neq 0}$

$$\Delta E_2 = -E_n \frac{(Z\alpha)^2}{2n\,l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)} \times \begin{cases} l & j = l+\frac{1}{2} \\ -(l+1) & j = l-\frac{1}{2} \end{cases} \qquad (3.14)$$

ricordiamo che

$$E_n = -\frac{Z\alpha^2 mc^2}{2n^2} \qquad \alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar c}$$

c) Termine di Darwin

$$H_3 = \frac{\pi \hbar^2}{2 m^2 c^2} \frac{Z e^2}{4\pi \varepsilon_0} \delta(\vec{r})$$

Data la presenza della $\delta(r)$ gli unici contributi

vengono dalle funzioni ψ_{n00}

$$\Delta E_3 = \frac{\pi \hbar^2}{2 m^2 c^2} \frac{Z e^2}{4\pi \varepsilon_0} \langle \psi_{n00} | \delta(r) | \psi_{n00} \rangle$$

$$= \frac{\pi \hbar^2}{2 m^2 c^2} \frac{Z e^2}{4\pi \varepsilon_0} |\psi_{n00}(0)|^2$$

$$|\psi_{n00}(0)|^2 = |R_{n00}(0)|^2 \, |Y_{00}|^2 = \frac{1}{4\pi} |R_{n00}(0)|^2$$

$$|R_{n00}(0)|^2 = \frac{4 Z^3}{n^3 a_0^3}$$

$$\Delta E_3 = \frac{1}{2} m c^2 \frac{(Z^2 \alpha)^2}{n^2} \frac{(Z\alpha)^2}{n} = -E_n \frac{(Z\alpha)^2}{n}$$

Rimettiamo qui i tre termini

$$\Delta E_1 = -E_n \frac{(Z\alpha)^2}{n^2}\left[\frac{3}{4} - \frac{n}{l+1/2}\right] \qquad (3.15)$$

$$\Delta E_2 = -E_n \frac{(Z\alpha)^2}{2nl(l+\frac{1}{2})(l+1)} \times \begin{cases} l & j = l+1/2 \\ -(l+1) & j = l-1/2 \end{cases} \quad \cancel{l \neq 0} \qquad (3.16)$$

$$\Delta E_3 = -E_n \frac{(Z\alpha)^2}{n} \qquad l = 0 \qquad (3.17)$$

La somma dei tre termini dà

$$\Delta E_{nj} = E_n \frac{(Z\alpha)^2}{n^2}\left[\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4}\right] \qquad \cancel{(3.18)}$$

Quindi l'energia diventa

$$E_{nj} = E_n\left[1 + \frac{(Z\alpha)^2}{n^2}\left(\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4}\right)\right] \qquad (3.19)$$

La correzione dipende solo da j, essa è determinata principalmente dal parametro α, che per questo è chiamata costante di struttura fine, termine usato anche per queste correzioni, vale a dire l'eventuale splitting dei livelli di energia E_n. Per ogni n possiamo avere

$l = 0, 1, \ldots, n-1$ e $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \ldots (n-1)+\frac{1}{2}$

Esempi

$n=1$ $l=0$ non c'è Spin-Orbita $\Delta E_2 = 0$

Dalla (3.18) abbiamo (con $Z=1$) ($j = \frac{1}{2}$)

$$\Delta E = E_1 \alpha^2 \left[1 - \frac{3}{4} \right] = \frac{1}{4} E_1 \alpha^2$$

esso viene da

$$\Delta E_1 = - E_1 \cdot \alpha^2 \left[\frac{3}{4} - 2 \right] = \frac{5}{4} E_1 \alpha^2$$

$$\Delta E_2 = 0$$

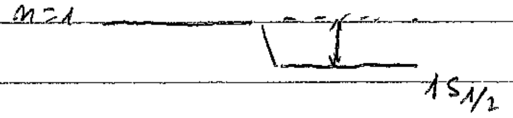
$$\Delta E_3 = - E_1 \alpha^2$$

Con $E_1 = -13,6\ eV \rightarrow -109678\ cm^{-1}$

$$\Delta E = -\frac{1}{4} \cdot 109678 \cdot \left(\frac{1}{137}\right)^2 \simeq -1.46\ cm^{-1}$$

quindi il livello è spostato verso il basso

e viene indicato con $1S_{1/2}$



$n = 2 \quad l = 0 \quad j = 1/2 \quad 2S_{1/2}$

$l = 1 \quad j = 1/2 \quad 2P_{1/2}\ , \quad j = 3/2 \quad 2P_{3/2}$

in cm^{-1}	ΔE_1	ΔE_2	ΔE_3	ΔE
$2S_{1/2}$	$-1,19$	0	$+0.73$	-0.46
$2P_{1/2}$	$-0,21$	$-0,24$	0	-0.45

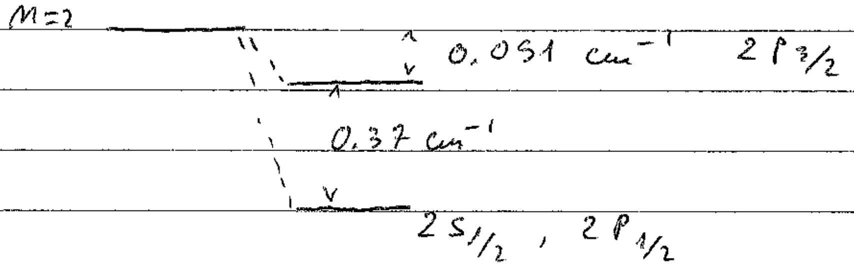
$$\Delta E_{2,1/2} = E_2 \frac{\alpha^2}{4} \left[\frac{2}{1/2 + 1/2} - \frac{3}{4}\right]$$

$E_2 = -27419.5\ cm^{-1} \longrightarrow \Delta E_{2\,1/2} \simeq -0.46\ cm^{-1}$

$2P_{3/2}$

$$\Delta E_{2,3/2} = E_2 \frac{\alpha^2}{4}\left[\frac{2}{3/2+1/2} - \frac{3}{4}\right] =$$

$$= E_2 \frac{\alpha^2}{4}\left[1 - \frac{3}{4}\right] = -0.091\ \mathrm{cm}^{-1}$$

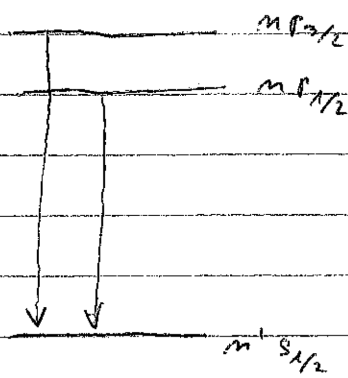


Linee dello spettro di struttura fine

Le linee spettrali che vengono da transizioni $nlj \to n'l'j'$ vengono chiamate multipletti.

Dato che $\vec{D} = -e\vec{r}$ non dipende dallo spin, le regole di selezione sono $\Delta l = \pm 1$, $\Delta j = 0, \pm 1$

Esempio $np \to n's$



Con $n' = 1$ $n = 2$

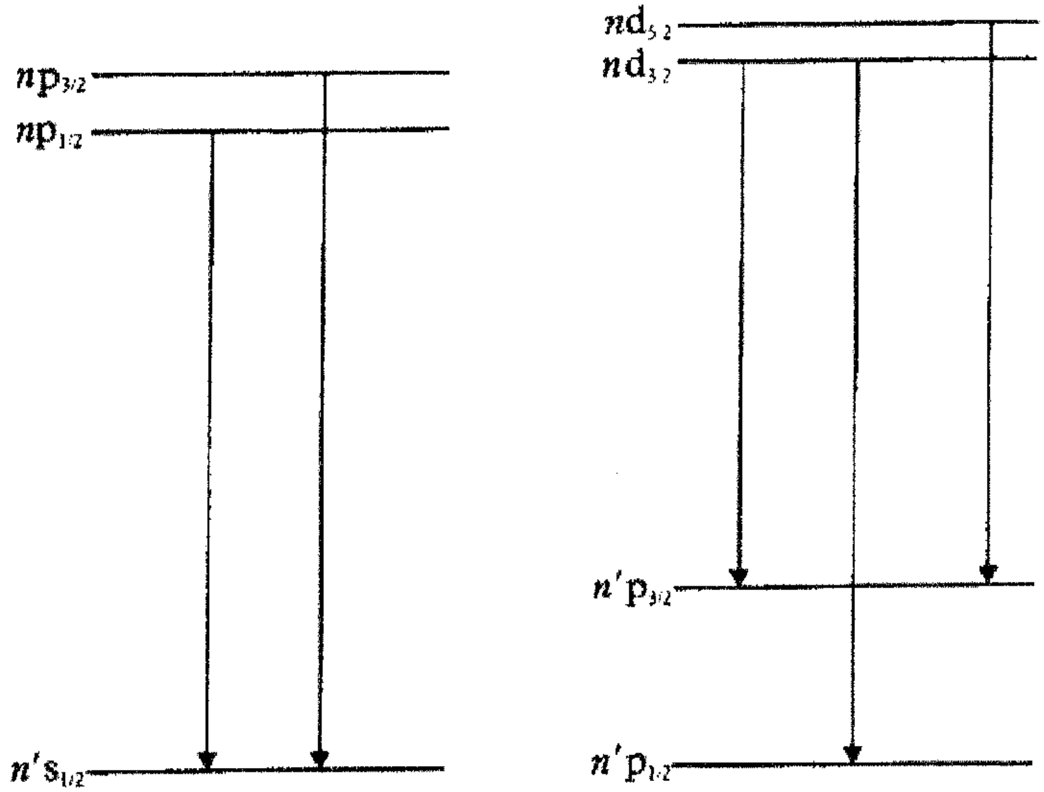
serie di Lyman

$2p \to 1s$

diventa un doppietto

$2p_{3/2} \to 1s_{1/2}$

$2p_{1/2} \to 1s_{1/2}$



(a) (b)

Allowed transitions in (a) the multiplet $np - n's$ and (b) $nd - n'p$.

Serie di Balmer

$n=3 \rightarrow n=2$ (Riga a 6563 Å)

Con $n=3$ ci sono anche i livelli d, $l=2$

per i quali $j = 2 \pm \frac{1}{2} \rightarrow j = \frac{5}{2}$, $j = \frac{3}{2}$

Avremo 7 transizioni

$3d_{5/2} \rightarrow 2p_{3/2}$ $\quad 3d_{3/2} \rightarrow 2p_{3/2}$ $\quad 3d_{3/2} \rightarrow 2p_{1/2}$

$3p_{3/2} \rightarrow 2s_{1/2}$ $\quad 3p_{1/2} \rightarrow 2s_{1/2}$

$3s_{1/2} \rightarrow 2p_{1/2}$ $\quad 3s_{1/2} \rightarrow 2p_{3/2}$

È facile vedere che alcune transizioni danno righe coincidenti, i livelli $ns_{1/2}$ coincidono con $np_{1/2}$ e $np_{3/2}$ coincidono con $nd_{3/2}$, quindi ci saranno 5 componenti della riga di Balmer.