

1.6 CORREZIONI RELATIVISTICHE ALL'ENERGIA DEGLI ATOMI IDROGENOIDI

I fenomeni che avvengono negli atomi e nelle molecole sono ben descrivibili per larga parte in termini di meccanica quantistica non relativistica. Effetti relativistici sono tuttavia presenti, anche se generalmente si traducono in piccole correzioni rispetto ai risultati ottenuti in approssimazione non relativistica. Il più importante di questi effetti è senza dubbio l'interazione spin-orbita che influenza in maniera significativa le caratteristiche dello spettro energetico negli atomi con N elettroni, in particolar modo per N grande.

Tuttavia in vista delle difficoltà che accompagnano lo studio di un atomo ad N elettroni, anche semplicemente in uno schema non relativistico, è bene **studiare gli effetti relativistici nell'atomo di idrogeno in modo da capirne l'origine, stabilire da quali variabili dinamiche dipendono, valutarne l'importanza e poterne prevedere il ruolo negli atomi ad N elettroni.**

Come è noto, essendo un problema a due corpi, lo studio dell'atomo di idrogeno può essere ricondotto a quello di una particella (associata al moto relativo dell'elettrone al protone) nel campo prodotto dal protone. D'ora in poi, per semplicità, studieremo l'atomo nel sistema di riferimento solidale con il nucleo supposto puntiforme e coincidente con il centro di massa.

Questo problema può essere affrontato in maniera rigorosa da un punto di vista relativistico facendo ricorso all'**equazione di Dirac**. Noi non introdurremo questa equazione nella sua forma generale ma ci limiteremo a riportarne l'espressione approssimata al **secondo ordine nel rapporto u/c** , dove c indica la velocità della luce nel vuoto ed u la velocità della particella. Per un elettrone di massa a riposo m , carica $-e$, spin \vec{s} , in un campo elettromagnetico descritto da un potenziale vettore \vec{A} ed un potenziale scalare φ :

$$\vec{B} = \text{rot}\vec{A} \quad ; \quad \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{A} - \nabla\varphi$$

l'equazione di Dirac all'ordine $\left(\frac{u^2}{c^2}\right)$ nel sistema C.G.S. si può scrivere come:

$$\left[\frac{1}{2m} \left(\hat{p} + \frac{e}{c} \hat{A} \right)^2 + \frac{e}{mc} \vec{s} \cdot \hat{\nabla} \times \hat{A} - \frac{\hat{p}^4}{8m^3c^2} - \frac{e\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla \cdot \nabla \varphi - \frac{e}{2m^2c^2} \hat{s} \cdot \nabla \varphi \times \hat{p} - e\varphi \right] \psi = \tilde{E} \psi \quad (25)$$

dove con $\tilde{E} = E - mc^2$ indichiamo l'energia in eccesso rispetto a quella associata alla massa a riposo. Vediamo il significato dei vari termini che compaiono in questa equazione:

$-e\varphi$ è l'operatore energia potenziale scalare

$\frac{1}{2m} \left(\hat{\vec{p}} + \frac{e}{c} \hat{\vec{A}} \right)^2$ è l'operatore associato all'energia cinetica ed all'energia di interazione della particella carica con il campo magnetico \vec{B} (quest'ultimo termine è responsabile di numerosi processi fisici quali assorbimento, emissione, scattering di onde elettromagnetiche, diamagnetismo, effetto Zeemann normale).

$\frac{e}{mc} \hat{\vec{s}} \cdot \nabla \times \vec{A}$ è l'operatore associato all'energia di interazione fra spin e campo magnetico \vec{B} (dato che è $\nabla \times \vec{A} = \vec{B}$). Come vedremo questo termine è responsabile dell'effetto Zeemann anomalo.

$-\frac{\hat{P}^4}{8m^3c^2} \equiv \hat{H}_{kr}$ è l'operatore associato alla correzione relativistica dell'energia cinetica¹

$-\frac{e\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla \cdot \nabla \varphi \equiv \hat{H}_D$ è il termine di Darwin. Come vedremo, questo termine produce solo uno shift in energia degli stati s.

NOTA ¹ : l'energia cinetica relativistica di una particella libera è:

$$E_k = \sqrt{m^2c^4 + p^2c^2} - mc^2 = mc^2 \left(1 + \frac{p^2c^2}{m^2c^4} \right)^{1/2} - m^2c^2$$

Ricordiamo che per $x \ll 1$: $(1+x)^a \cong 1 + ax + \frac{a(a-1)}{2!}x^2$. Quindi definendo

$x = \frac{p^2}{m^2c^2} = \frac{m^2(u)u^2}{m^2c^2}$ e trascurando i termini di ordine superiore a x^2 otteniamo:

$$E_k \cong mc^2 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{p^2}{m^2c^2} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{m^4c^4} + \dots \right) - mc^2 \cong \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3c^2} \equiv E_k^0 + \Delta E_k$$

dove $\Delta E_k = -\frac{p^4}{8m^3c^2}$ è la correzione all'energia cinetica al secondo ordine in $\left(\frac{u}{c}\right)$. Infatti possiamo riscrivere E_k come:

$$E_k = \frac{p^2}{2m} \left(1 - \frac{p^2}{4m^2c^2} \right) = E_k^0 \left(1 - \frac{m^2(u)u^2}{4m^2c^2} \right)$$

dove: $m^2(u) \frac{u^2}{m^2c^2} = \frac{m^2}{1-\frac{u^2}{c^2}} \frac{u^2}{m^2c^2} = \frac{u^2}{c^2} \left(1 - \frac{u^2}{c^2} \right)^{-1} \cong \frac{u^2}{c^2} \left(1 + \frac{u^2}{c^2} + \dots \right) \cong \frac{u^2}{c^2}$

trascurando il termine $\left(\frac{u}{c}\right)^4$ di ordine superiore.

$-\frac{e}{2m^2c^2}\hat{s}\cdot\nabla\varphi\times\hat{p}\equiv\hat{H}_{SO}$ è l'operatore associato all'interazione spin-orbita.

Iniziamo lo studio degli effetti relativistici, studiando dapprima l'atomo di idrogeno **in assenza di campi magnetici ed elettrici esterni**. Pertanto nell'equazione di Dirac (25) consideriamo $\vec{A}=0$ e $\varphi=\frac{ze}{r}$ (cioè l'elettrone è soggetto solo al potenziale Coulombiano).

Applicando la teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo, possiamo quindi calcolare le correzioni relativistiche ai livelli energetici ottenuti nel paragrafo precedente. In altri termini, scriviamo l'hamiltoniano \hat{H} nell'equazione (22) come:

$$\boxed{\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{SO} + \hat{H}_{kr} + \hat{H}_D} \quad (26)$$

dove **l'hamiltoniano imperturbato** \hat{H}_0 è quello in approssimazione non relativistica studiato nei corsi precedenti:

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{ze^2}{r} \quad (26')$$

di cui già **conosciamo autovalori ed autostati**:

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 \Phi_{nlm_l m_s} &= E_n^0 \Phi_{nlm_l m_s} \\ E_n^0 &= -\frac{z^2}{n^2} \left(\frac{\tilde{m}}{m} \right) Ry \approx -\frac{z^2}{n^2} Ry \end{aligned} \quad (26'')$$

$$\Phi_{nlm_l m_s}(\vec{r}, \vec{s}) = \psi_{nlm_l}(r, \vartheta, \varphi) \cdot x_{m_s}(\vec{s}) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\vartheta, \varphi) \cdot x_{m_s}(\vec{s})$$

dove $1Ry = \frac{me^4}{2\hbar^2} = \frac{e^2}{2a_0} = 13.605 \text{ eV}$, $\tilde{m} = \frac{mM}{m+M}$ è la massa ridotta delle due particelle (elettrone e nucleo di massa M), $\Phi_{nlm_l m_s}$ sono spin-orbitali, ψ_{nlm_l} orbitali e $x_{m_s}(\vec{s})$ sono spinori semplici e per semplicità si può assumere $\tilde{m} \approx m$. Inoltre ricordiamo che la degenerazione di ogni valore E_n^0 è $2n^2$ (il fattore 2 a causa delle due orientazioni possibili dello spin, $m_s = \pm \frac{1}{2}$). Cominciamo col considerare il termine più importante, quello dovuto all'interazione spin-orbita, \hat{H}_{SO} .

1.7 INTERAZIONE SPIN – ORBITA

Come abbiamo detto nel paragrafo precedente, l'interazione spin-orbita comporta il seguente termine nell'espressione dell'Eq. di Dirac approssimata al secondo ordine nel rapporto (u/c):

$$\hat{H}_{so} = -\frac{e}{2m^2c^2} \hat{s} \cdot \nabla \varphi \times \hat{p} \quad (27)$$

dove, in assenza di potenziali esterni, il potenziale φ è il potenziale coulombiano generato dal nucleo, cioè $\varphi = ze/r$. Tuttavia, in vista della generalizzazione al caso degli atomi ad N elettroni, lasciamo il potenziale nella forma più generale di potenziale centrale, $\varphi = \varphi(r)$. Allora:

$$\varphi = \varphi(r) \Rightarrow \nabla \varphi = \frac{d\varphi}{dr} \hat{r} = \frac{d\varphi}{dr} \frac{\vec{r}}{r}$$

Quindi:

$$\hat{H}_{so} = -\frac{e}{2m^2c^2} \cdot \frac{1}{r} \left(\frac{d\varphi}{dr} \right) \hat{s} \cdot \vec{r} \times \hat{p}$$

D'altra parte: $\hat{r} \times \hat{p} = \hat{l}$, momento angolare orbitale dell'elettrone; otteniamo allora:

$$\hat{H}_{so} = -\frac{e}{2m^2c^2} \cdot \frac{1}{r} \left(\frac{d\varphi}{dr} \right) \hat{s} \cdot \hat{l}$$

Definendo la funzione $C(r)$:

$$C(r) \equiv -\frac{e}{2m^2c^2} \cdot \frac{1}{r} \left(\frac{d\varphi}{dr} \right) \quad (28)$$

possiamo scrivere la correzione spin – orbita come:

$$\hat{H}_{so} = C(r) \hat{s} \cdot \hat{l} \quad (28')$$

Questa espressione della correzione spin – orbita evidenzia come questo termine descriva un **accoppiamento fra momento angolare orbitale e momento angolare intrinseco (spin) dell'elettrone**. Nel caso specifico di un atomo con **un solo elettrone** si ha:

$$\varphi = \frac{ze}{r} \Rightarrow \frac{d\varphi}{dr} = -\frac{ze}{r^2} \Rightarrow C(r) = \frac{ze^2}{2m^2c^2r^3} \quad (28'')$$

Prima di procedere a calcolare gli effetti del termine spin-orbita sui livelli energetici dell'atomo di idrogeno, è bene **chiarire il suo significato fisico**. A questo scopo notiamo che l'espressione (27) può anche essere derivata sulla base di **considerazioni semiclassiche**. Si è preferito il primo tipo di approccio per sottolineare il fatto che lo spin di una particella è un fenomeno intrinsecamente quantistico – relativistico. Infatti, né la meccanica classica, né la meccanica quantistica non relativistica sono in grado di spiegare lo spin di una particella (l'equazione di Schrödinger non contiene lo spin anche

se non è incompatibile con esso: dobbiamo aggiungerlo a parte). Tuttavia a questo punto può essere interessante ricavare il termine di interazione spin-orbita per questa seconda via.

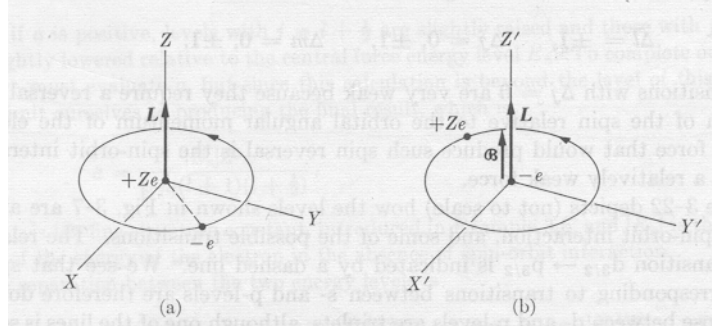


Fig.5: (a) Sistema di riferimento solidale con il nucleo; (b) sistema solidale con l'elettrone

Infatti come ora vedremo, l'interazione spin - orbita può essere interpretata come **interazione fra il momento di dipolo magnetico intrinseco dell'elettrone con il campo magnetico interno dell'atomo**. L'origine di questo campo si può facilmente capire se si considera un sistema di riferimento solidale con l'elettrone. In questo sistema di riferimento il nucleo, con carica $+ze$, si muove con velocità $-\vec{u}$ ruotando intorno all'elettrone. Di conseguenza, in tale sistema, il moto del nucleo genera una corrente:

$$I = +zev = +\frac{ze}{2\pi}\omega = +\frac{ze}{2\pi r}u$$

In accordo con la prima formula di Laplace, la corrente I produce un campo magnetico \vec{B} che, nella posizione dell'elettrone, è dato da:

$$\vec{B} = \frac{2\pi I}{rc} \hat{z} = \frac{2\pi}{rc} \frac{ze}{2\pi r} u \hat{z} = -\frac{ze}{c} \frac{\vec{u} \times \vec{r}}{r^3} = -\frac{\vec{u}}{c} \times \left(\frac{ze\vec{r}}{r^2} \right)$$

Pertanto, introducendo nell'espressione precedente il campo elettrostatico generato dal nucleo nel sistema di riferimento solidale con il nucleo stesso:

$$\vec{E} = \frac{ze}{r^2} \hat{r}$$

otteniamo:

$$\vec{B} = -\frac{\vec{u}}{c} \times \vec{E} = \frac{\vec{u}}{c} \times \nabla\varphi = -\nabla\varphi \times \frac{m\vec{u}}{mc} = -\frac{1}{mc} \nabla\varphi \times \vec{p}$$

Questa dunque è l'espressione del campo magnetico avvertito dall'elettrone. Di conseguenza, indicando con $\vec{\mu}_s$ il momento magnetico intrinseco associato allo spin dell'elettrone, ed usando l'espressione usuale in elettromagnetismo per descrivere l'energia di interazione di un dipolo magnetico con il campo magnetico, si ottiene:

$$E_{SO} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}$$

dove, nel sistema C.G.S. si ha:

$$\vec{\mu}_s = -g_s \frac{e}{2mc} \vec{s} \cong -\frac{e}{mc} \vec{s}$$

dove $g_s = 2.0024 \cong 2$. Quindi:

$$E_{SO} = \frac{e}{mc} \vec{s} \cdot \vec{B} = -\frac{e}{m^2 c^2} \vec{s} \cdot \nabla \varphi \times \vec{p}$$

Tutto questo vale nel sistema di riferimento in cui l'elettrone è a riposo; passando ora al sistema di riferimento solidale con il nucleo, per effetti legati alle trasformazioni relativistiche delle velocità, si ha un fattore $1/2$ (**precessione di Thomas**). Otteniamo dunque:

$$E_{SO} = -\frac{1}{2} (\vec{\mu}_s \cdot \vec{B})_{\text{ sist. elett.}}$$

Pertanto si riottiene l'espressione dell'interazione spin - orbita. che noi abbiamo introdotto tramite l'equazione di Dirac approssimata all'ordine u^2/c^2 , cioè partendo dalla trattazione quantistica relativistica.

Calcoliamo ora **l'effetto del termine spin-orbita sui livelli energetici** dell'elettrone. A questo scopo utilizziamo la teoria delle perturbazioni stazionarie, richiamata nel paragrafo 1.2. Infatti, conosciamo autovalori ed autostati dell'hamiltoniano imperturbato, Eq. (26') e (26'')

$$\hat{H}_0 \Phi_{nlm, m_s} = E_n^0 \Phi_{nlm, m_s}$$

Notiamo che per il sistema imperturbato $\{H_0, l^2, l_z, s^2, s_z\}$ rappresenta un set completo di osservabili compatibili. Tuttavia, è facile rendersi conto² che mentre $\hat{s} \cdot \hat{l}$ commuta con \hat{l}^2 ed \hat{s}^2 :

² NOTA:

$$\left[\hat{s} \cdot \hat{l}, \hat{l}^2 \right] = \sum_{i=1}^3 \left[\hat{s}_i \hat{l}_i, \hat{l}^2 \right] = \sum_{i=1}^3 \left\{ \left[\hat{s}_i, \hat{l}^2 \right] \hat{l}_i + \hat{s}_i \left[\hat{l}_i, \hat{l}^2 \right] \right\} = 0$$

dove abbiamo utilizzato la proprietà: $[AB, C] = [A, C]B + A[B, C]$. Dato che:

$$\left[\hat{l}_i, \hat{l}^2 \right] = 0 \text{ e } \left[\hat{s}_i, \hat{l}^2 \right] = 0 \quad \forall i \quad \text{Similmente si dimostra che } \left[\hat{s} \cdot \hat{l}, \hat{s}^2 \right] = 0.$$

D'altra parte:

$$\left[\hat{s} \cdot \hat{l}, \hat{l}_z \right] = \left[\hat{s}_x \hat{l}_x + \hat{s}_y \hat{l}_y + \hat{s}_z \hat{l}_z, \hat{l}_z \right] = \sum_{i=1}^3 \left[\hat{s}_i \hat{l}_i, \hat{l}_z \right] =$$

utilizzando la stessa proprietà sopra menzionata si ha:

$$= \sum_i \left\{ \left[\hat{s}_i, \hat{l}_z \right] \hat{l}_i + \hat{s}_i \left[\hat{l}_i, \hat{l}_z \right] \right\} = \sum_i \hat{s}_i \left[\hat{l}_i, \hat{l}_z \right] = \hat{s}_x \left[\hat{l}_x, \hat{l}_z \right] + \hat{s}_y \left[\hat{l}_y, \hat{l}_z \right] + \hat{s}_z \left[\hat{l}_z, \hat{l}_z \right] =$$

tenendo conto che $\left[\hat{l}_i, \hat{l}_j \right] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{l}_k$ si ottiene infine:

$$= i\hbar \left(-\hat{s}_x \hat{l}_y + \hat{s}_y \hat{l}_x \right) \neq 0$$

Cioè vale $\left[\hat{s} \cdot \hat{l}, \hat{l}_z \right] \neq 0$ e similmente si può vedere che: $\left[\hat{s} \cdot \hat{l}, \hat{s}_z \right] = i\hbar (\hat{s}_x \hat{l}_y - \hat{s}_y \hat{l}_x) \neq 0$.

$$\left[\hat{s} \cdot \hat{l}, \hat{l}^2 \right] = 0 \quad \text{e} \quad \left[\hat{s} \cdot \hat{l}, \hat{s}^2 \right] = 0 \quad (29)$$

$\hat{s} \cdot \hat{l}$ **non commuta** né con \hat{l}_z né con \hat{s}_z :

$$\left[\hat{s} \cdot \hat{l}, \hat{l}_z \right] \neq 0 \quad \text{e} \quad \left[\hat{s} \cdot \hat{l}, \hat{s}_z \right] \neq 0 \quad (29')$$

Di conseguenza, per il **sistema perturbato** dal termine spin-orbita e descritto da un hamiltoniano:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{so} \quad (30)$$

con \hat{H}_{so} dato dall'Eq. (28'), l_z **ed** s_z **non sono più osservabili compatibili con l'energia** del sistema. Ricordiamo che solo quando gli operatori associati ad un insieme di osservabili commutano a due a due fra di loro è possibile trovare un set di autofunzioni comuni a tutti gli osservabili dell'insieme (cioè un set di funzioni che adottate come funzioni di base forniscono una rappresentazione diagonale per tutti gli operatori). In altri termini, gli autostati Φ_{nlm, m_s} dell'Hamiltoniano \hat{H}_0 e degli operatori $\hat{l}^2, \hat{s}^2, \hat{l}_z, \hat{s}_z$ che commutano con \hat{H}_0 , non sono autostati dell'operatore \hat{H}_{so} e quindi di $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{so}$, cioè non diagonalizzano \hat{H}_{so} e \hat{H} . Di conseguenza questi stati non corrispondono ad un valore definito di $\hat{s} \cdot \hat{l}$. Viceversa, gli autostati di \hat{H} non corrispondono ad un valore definito di l_z e di s_z .

Dobbiamo quindi individuare un **nuovo set completo di osservabili compatibili** con \hat{H} . Definiamo pertanto il momento angolare totale:

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s} \quad (31)$$

Se ora consideriamo l'operatore associato alla sua componente lungo l'asse z : $\hat{j}_z = \hat{l}_z + \hat{s}_z$ e quello associato al suo modulo quadro:

$$\hat{j}^2 = (\hat{l} + \hat{s}) \cdot (\hat{l} + \hat{s}) = \hat{l}^2 + \hat{s}^2 + 2\hat{l} \cdot \hat{s} \quad (32)$$

Possiamo quindi scrivere:

$$\boxed{\hat{s} \cdot \hat{l} = \frac{1}{2} (\hat{j}^2 - \hat{l}^2 - \hat{s}^2)} \quad (33)$$

È facile verificare³ che sia \hat{j}^2 che \hat{j}_z commutano con \hat{l}^2 , \hat{s}^2 e con $\hat{l} \cdot \hat{s}$ e quindi di conseguenza con \hat{H} . Dunque esistono autostati in comune a $\hat{H}, \hat{l}^2, \hat{s}^2, \hat{j}^2, \hat{j}_z$. Si può vedere che il set di autostati in comune è unico, cioè che l'insieme di osservabili $\{H, l^2, s^2, j^2, j_z\}$ costituisce un **set completo di osservabili compatibili per l'atomo isolato una volta tenuto conto dell'interazione spin-orbita**. Gli autostati in comune di questi osservabili sono quindi definiti dal set di numeri quantici n, l, s, j, m_j . Dato che l'unico valore possibile per s è $s = \frac{1}{2}$, i numeri quantici significativi sono solo n, l, j, m_j : Indichiamo pertanto questi autostati come $\Phi_{nljm_j}(\vec{r}, \vec{s})$. Di conseguenza:

$$\begin{cases} \hat{l}^2 \Phi_{nljm_j} = l(l+1)\hbar^2 \Phi_{nljm_j} \\ \hat{s}^2 \Phi_{nljm_j} = s(s+1)\hbar^2 \Phi_{nljm_j} \\ \hat{j}^2 \Phi_{nljm_j} = j(j+1)\hbar^2 \Phi_{nljm_j} \\ \hat{j}_z \Phi_{nljm_j} = m_j \hbar \Phi_{nljm_j} \end{cases} \quad (34)$$

Questi autostati possono essere espressi come **combinazioni lineari** degli autostati dell'hamiltoniano imperturbato $\Phi_{nlm_l m_s}$ nel seguente modo:

$$\begin{aligned} \Phi_{nljm_j} &= \sum_{m_l, m_s} \langle \Phi_{nlm_l m_s}, \Phi_{nljm_j} \rangle \Phi_{nlm_l m_s} = R_{nl}(r) \sum_{m_l, m_s} \langle \Phi_{nlm_l m_s}, \Phi_{nljm_j} \rangle Y_{l, m_l}(\theta, \varphi) \chi_{m_s}(\vec{s}) \\ &= R_{nl}(r) \sum_{m_l, m_s} \langle lsm_l m_s | lsm_j \rangle Y_{l, m_l}(\theta, \varphi) \chi_{m_s}(\vec{s}) \equiv R_{nl}(r) F_{ljm_j}(\theta, \varphi, \vec{s}) \end{aligned} \quad (35)$$

dove si è tenuto conto dell'espressione di (26'') per $\Phi_{nlm_l m_s}$ e dove i coefficienti della combinazione lineare che appare nella (35), detti **coefficienti di Clebsch-Gordan**:

$$\langle lsm_l m_s | lsm_j \rangle \equiv \langle \Phi_{nlm_l m_s}, \Phi_{nljm_j} \rangle$$

non dipendono da n (infatti $\int_{-\infty}^{+\infty} r^2 |R_{nl}(r)|^2 dr = 1 \quad \forall n, l$) ma sono determinati esclusivamente dalle regole di somma di due momenti angolari (in questo

³ NOTA:

Infatti, tenendo conto della (32) e delle (28) è immediato verificare che \hat{j}^2 commuta con \hat{l}^2, \hat{s}^2 e con $\hat{s} \cdot \hat{l}$. D'altra parte il fatto che $[\hat{j}_z, \hat{l}^2] = [\hat{j}_z, \hat{s}^2] = 0$ discende in maniera ovvia da $[\hat{s}_z, \hat{s}^2] = [\hat{l}_z, \hat{s}^2] = [\hat{l}_z, \hat{l}^2] = [\hat{l}_z, \hat{s}^2] = 0$. Consideriamo dunque:

$$\left[\hat{s} \cdot \hat{l}, \hat{j}_z \right] = \left[\hat{s} \cdot \hat{l}, \hat{l}_z \right] + \left[\hat{s} \cdot \hat{l}, \hat{s}_z \right] = i\hbar (\hat{s}_y \hat{l}_x - \hat{s}_x \hat{l}_y) + i\hbar (-\hat{s}_y \hat{l}_x + \hat{s}_x \hat{l}_y) = 0$$

dove si è tenuto conto del risultato riportato nella nota (2) della pagina precedente.

caso \vec{l} ed \vec{s}). Nella notazione di questi coefficienti abbiamo inserito anche il numero quantico s per attenerci alla notazione generale, anche se nel caso specifico dell'interazione spin-orbita in un atomo idrogenoide $s=1/2$. Questi coefficienti sono tabulati e reperibili in molti testi di meccanica quantistica o fisica atomica.

Notiamo che, **in assenza di interazione spin - orbita, i due set di autostati di \hat{H}_0 : $\{\Phi_{nlm_l m_s}\}$ e $\{\Phi_{nlj m_j}\}$ sono equivalenti da un punto di vista dell'energia**, e la differenza consiste solo nel fatto che gli uni corrispondono a valori definiti di l_z e di s_z , mentre gli altri corrispondono a valori definiti di j^2 e j_z . Se invece, si tiene conto dell'interazione spin-orbita i due set di autofunzioni non sono più energeticamente equivalenti, perchè $\{\Phi_{nlm_l m_s}\}$ non corrispondono ad un valore definito dell'energia del sistema.

Il fatto che **in presenza di interazione spin-orbita i vettori \vec{l} ed \vec{s} non sono costanti del moto⁴ e non si conservano separatamente, mentre si conserva la loro somma vettoriale \vec{j}** , può essere rappresentato graficamente adottando la rappresentazione vettoriale riportata in figura 6. Siccome in assenza di interazione spin-orbita $[\hat{l}^2, \hat{H}_0] = [\hat{l}_z, \hat{H}_0] = 0$ e $[\hat{s}^2, \hat{H}_0] = [\hat{s}_z, \hat{H}_0] = 0$ cioè \vec{l} ed \vec{s} sono delle costanti del moto, questi due vettori possono essere rappresentati come vettori che precedono separatamente attorno all'asse z (Fig. 6, a sinistra). In presenza di interazione spin-orbita \vec{l} ed \vec{s} non sono costanti del moto, infatti sono accoppiati proprio dall'interazione fra momento orbitale e momento magnetico di spin, pertanto non si conservano separatamente, mentre si conserva la loro somma vettoriale \vec{j} . Quindi, come riportato in Fig. 6 a

⁴ **NOTA:** In Meccanica Quantistica si dimostra in generale la seguente proprietà:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \hat{F} \rangle = \langle [\hat{F}, \hat{H}] \rangle + i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{F} \rangle \quad (36)$$

dove F è un'osservabile qualunque ed \hat{F} l'operatore corrispondente. Se F non dipende esplicitamente dal tempo l'ultimo termine al secondo membro è nullo:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \hat{F} \rangle = \langle [\hat{F}, \hat{H}] \rangle$$

Quindi:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{F} \rangle = 0 \Leftrightarrow [\hat{F}, \hat{H}] = 0 \quad (36')$$

cioè **se un osservabile non dipende esplicitamente dal tempo e se l'operatore ad esso corrispondente commuta con l'hamiltoniano del sistema, allora l'osservabile è una costante del moto**. Se ora teniamo conto del fatto che in Meccanica Quantistica un momento angolare è completamente definito quando è definito il suo modulo e la sua componente lungo la direzione di quantizzazione ed applichiamo la proprietà sopra esposta, possiamo dire che \vec{l} è una costante del moto se e solo se $[\hat{l}^2, \hat{H}] = [\hat{l}_z, \hat{H}] = 0$

destra, \vec{j} può essere rappresentato da un vettore che precece intorno all'asse z , mentre \vec{l} ed \vec{s} da vettori che precedono attorno a \vec{j}

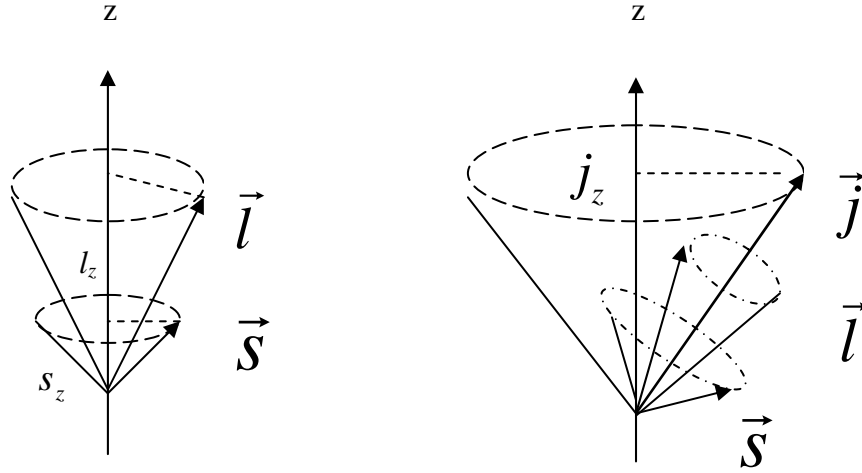


Fig.6

Il modello vettoriale per la rappresentazione dei momenti angolari

A sinistra: in assenza di interazione spin - orbita.

A destra: in presenza di interazione spin - orbita

Ora che abbiamo individuato l'insieme completo di osservabili compatibili in presenza di interazione spin-orbita ed il set di autostati in comune, possiamo effettivamente calcolare la correzione di energia E^{SO} al primo ordine nella perturbazione \hat{H}_{SO} . Notiamo che gli auto valori E_n^0 dell'hamiltoniano imperturbato \hat{H}_0 sono degeneri (con degenerazione $2n^2$, dove il fattore 2 e' dovuto alle due possibili orientazioni dello spin). Quindi dobbiamo usare la teoria delle perturbazioni per autovalori degeneri e considerare l'equazione secolare :

$$\begin{vmatrix} V_{11} - E_n^{SO} & V_{12} & \cdots & V_{1M} \\ V_{21} & V_{22} - E_n^{SO} & \cdots & V_{2M} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ V_{M1} & V_{M2} & \cdots & V_{MM} - E_n^{SO} \end{vmatrix} = 0 \quad (37)$$

L'elemento di matrice V_{ab} , con $a = 1, 2, \dots, M$; $b = 1, 2, \dots, M$ e $M = 2n^2$ è dato da:

$$V_{ab} = \left\langle \Phi_{n,l',j',m'_j}, \hat{H}_{SO} \Phi_{n,l,j,m_j} \right\rangle = \sum_s \int \Phi_{nl'j'm'_j}^*(\vec{r}, \vec{s}) \hat{H}_{SO} \Phi_{nljm_j}(\vec{r}, \vec{s}) d\vec{r}$$

con:

$$\hat{H}_{SO} = C(r)\hat{s} \cdot \hat{l} = C(r)\frac{1}{2}(\hat{j}^2 - \hat{l}^2 - \hat{s}^2) \quad (38)$$

Utilizzando le Eqs. (34) e (35) la condizione di ortonormalità del set di autofunzioni $\{\Phi_{nljm_j}\}$ si ottiene:

$$\langle \Phi_{n,l',j',m'_j}, \hat{H}_{SO} \Phi_{n,l,j,m_j} \rangle = \delta_{jj'} \delta_{ll'} \delta_{m_j m'_j} \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \langle R_{nl}(r), C(r)R_{nl}(r) \rangle \quad (39)$$

dove l'elemento di matrice della parte radiale è :

$$\langle R_{nl}(r), C(r)R_{nl}(r) \rangle = \int_0^\infty R_{nl}^2(r)C(r)r^2 dr = \int_0^\infty P_{nl}^2(r)C(r)dr$$

con $P_{nl}(r) = rR_{nl}(r)$. Ricordiamo che per l'atomo idrogeno e atomi idrogenoidi (potenziale Coulombiano):

$$C(r) = \frac{ze^2}{2m^2c^2r^3}$$

quindi:

$$\langle R_{nl}(r), C(r)R_{nl}(r) \rangle = \frac{ze^2}{2m^2c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl}$$

Allora, utilizzando il valore calcolato di $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl}$ reperibile nei vari libri di testo di Meccanica Quantistica, si ottiene:

$$\langle R_{nl}(r), C(r)R_{nl}(r) \rangle = \frac{ze^2}{2m^2c^2} \cdot \frac{z^3}{a_0^3} \cdot \frac{1}{n^3 l(l+\frac{1}{2})(l+1)} = \left(\frac{z^4 e^2}{2a_0^3 m^2 c^2} \right) \cdot \frac{1}{n^3} \cdot \frac{1}{l(l+\frac{1}{2})(l+1)} \quad (40)$$

Sostituiamo la (39) nella (37) e notiamo che, essendo i **termini fuori diagonale tutti nulli**⁵, le $2n^2$ radici (non tutte distinte) della (37) sono proprio $E_a^{S0} = V_{aa}$ con $a = 1, \dots, 2n^2$. Ossia:

$$E_{nlsj}^{S0} = \frac{z^4 e^2 \hbar^2}{4a_0^3 m^2 c^2} \cdot \frac{1}{n^3} \cdot \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{l(l+\frac{1}{2})(l+1)}$$

Ricordando ora le definizioni di un **Rydberg**, del **raggio di Bohr** e della **costante di struttura fine**:

⁵ NOTA: E' proprio a questo scopo che abbiamo usato nel calcolo perturbativo gli autostati dell'hamiltoniano imperturbato Φ_{nljm_j} anzichè Φ_{nlm_s}

$$Ry = \frac{e^2}{2a_0}, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}, \quad \alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \cong \frac{1}{137}$$

si ha:

$$\frac{z^4 e^2 \hbar^2}{4a_0^3 m^2 c^2} = \frac{e^2}{2a_0} \cdot z^4 \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \cdot \frac{m^2 e^4}{\hbar^4} = \frac{z^4 \alpha^2}{2} Ry$$

Esprimendo l'energia di interazione spin-orbita in Rydberg, si ottiene per $l \neq 0$:

$$E_{nlsj}^{s0} = \frac{z^4 \alpha^2}{n^3} \cdot \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2l(l + \frac{1}{2})(l+1)} (Ry) \quad (41)$$

D'altra parte, tenendo conto del fatto che $s = \frac{1}{2}$ e $j = l \pm \frac{1}{2}$, possiamo omettere la dipendenza da s . Pertanto si ottiene (in Rydberg):

$$E_{nlj} = E_n^0 + E_{nlj}^{s0} \quad (42)$$

$$E_{nlj}^{s0} = \frac{z^4 \alpha^2}{n^3} \frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{2l(l + \frac{1}{2})(l+1)} = \frac{z^4 \alpha^2}{n^3} \frac{1}{2l(l+1)(l + \frac{1}{2})} \begin{cases} l & \text{per } j = l + 1/2 \\ -(l+1) & \text{per } j = l - 1/2 \end{cases} \quad (42')$$

In assenza di interazione spin-orbita l'energia dell'elettrone nell'atomo di idrogeno dipenderebbe solo da n , mentre in conseguenza di questa interazione l'energia dipende anche da l e j . Pertanto, la degenerazione dei livelli viene sensibilmente ridotta (la simmetria dell'Hamiltoniano \hat{H} è minore di quella dell'Hamiltoniano \hat{H}_0) ma non completamente eliminata. Infatti, rimane una degenerazione di ordine $(2j+1)$, dovuta alle $(2j+1)$ possibili orientazioni di \vec{j} quantizzate da m_j (come vedremo in seguito discutendo l'effetto Zeemann, questa degenerazione residua viene rimossa applicando un campo \vec{B} esterno) Notiamo che gli stati con $l=0$ non sono influenzati dall'interazione spin-orbita: la loro energia rimane invariata e conservano la degenerazione 2 dovuta a $m_j = m_s = \pm 1/2$

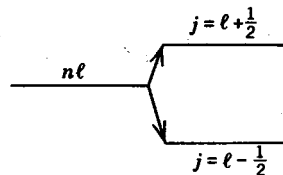


Fig. 7 : Separazione dei livelli in doppietti

Quindi, per effetto dell'interazione spin-orbita, **due stati con gli stessi valori di n ed l (e con $l \neq 0$) sono quindi separati da una differenza di energia** $\Delta E_{nl}^{SO} \equiv E_{nlj=l+1/2}^{SO} - E_{nlj=l-1/2}^{SO}$ data da:

$$\Delta E_{nl}^{SO} = \frac{z^4 \alpha^2}{n^3} \frac{2l+1}{l(l+1)(2l+1)} = \frac{z^4 \alpha^2}{n^3} \frac{1}{l(l+1)} \quad (Ry) \quad (43)$$

Questi due livelli di struttura fine con $j=l+1/2$ (spin "parallelo" al momento angolare orbitale) e con $j=l-1/2$ (spin "antiparallelo") costituiscono quello che viene chiamato un doppietto (Fig. 7). È stato proprio per spiegare la presenza di questi doppietti che, sviluppando l'idea di Pauli, Uhlenbeck e Goudsmit introdussero, nel 1925, l'idea dello spin dell'elettrone. La differenza di energia fra i due stati, ΔE_{nl}^{SO} , può essere interpretata come il lavoro necessario per invertire il momento magnetico di spin dell'elettrone nel campo magnetico interno dell'atomo.

Notiamo che per un dato atomo (fissato z) l'energia di spin-orbita diminuisce all'aumentare di n e di l (perché l'elettrone è via via più delocalizzato e risente meno del campo magnetico interno dell'atomo). Inoltre, l'energia di spin-orbita aumenta fortemente all'aumentare di z ($E_{nl}^{SO} \propto z^4$). Pertanto l'interazione spin-orbita può essere considerata come una debole perturbazione solo per atomi leggeri o medi ($z \leq 40$).

Ad esempio la separazione del più basso dei doppietti p è $0.04 meV$ nel Li, $2.1 meV$ nel Na, $7.2 meV$ nel K, $30 meV$ nel Rb e $69 meV$ nel Cs. Nel Cesio la separazione è così grande che non ha più senso parlare di struttura fine (gli elementi che abbiamo citato sono i cosiddetti metalli alcalini, che sono assimilabili per molti aspetti ai sistemi idrogenoidi, come vedremo nel prossimo capitolo). In particolare, possiamo vedere che per $z=1$, $n=2$, $l=1$ si ha:

$$\Delta E_{2,1}^{SO} \cong \frac{\alpha^2}{16} \cong 3.3 \times 10^{-6} (Ry) \cong 4.5 \times 10^{-5} eV$$

Quindi: $E^{SO} \ll E_n^0$ e l'uso della teoria delle perturbazioni approssimata al primo ordine risulta adeguato. **L'inadeguatezza dell'approccio perturbativo per grandi z si manifesta nell'inversione dei livelli:** infatti in accordo con la (42) i livelli con $j=l-1/2$ dovrebbero corrispondere ad un'energia minore di quella associata ai livelli con $j=l+1/2$ (disposizione normale) invece per atomi con grande z i doppietti si presentano con ordine invertito.

1.8 ALTRE CORREZIONI RELATIVISTICHE, STRUTTURA FINE DELLO SPETTRO

Discutiamo ora l'effetto sui livelli energetici di un atomo idrogenoide delle altre correzioni relativistiche. Consideriamo la correzione al secondo ordine nel rapporto (u/c) all'energia cinetica, \hat{H}_{kr} :

$$\hat{H}_{kr} \equiv -\frac{\hat{p}^4}{8m^3c^2} \quad (44)$$

Applichiamo la teoria delle perturbazioni stazionarie e tronchiamo al primo ordine nella perturbazione. Procedendo in maniera simile a quanto visto nel caso dell'interazione spin-orbita, si ottiene la seguente espressione per la correzione all'autovalore E_n^0 :

$$E_{nl}^{kr} = -\frac{z^4}{n^3} \alpha^2 \left[-\frac{3}{4n} + \frac{1}{l + \frac{1}{2}} \right] (Ry) \quad (45)$$

Dato che $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$, la parentesi quadra nella (45) assume sempre valori positivi, quindi $E_{nl}^{kr} < 0$, quindi per effetto di questo termine i livelli di energia si spostano verso valori più bassi di energia. Inoltre, fissato n , più piccolo è il valore di l più rilevante è il termine E_{nl}^{kr} (ossia maggiore in valore assoluto). Altra cosa da notare è che E_{nl}^{kr} distruggerebbe la degenerazione accidentale del campo Coulombiano anche in assenza di spin.

Per quanto riguarda il **termine di Darwin**:

$$\hat{H}_D = -\frac{e\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla \cdot \nabla \varphi = -\frac{e\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla^2 \varphi$$

ricordiamo che $\varphi = \frac{ze}{r}$. Pertanto, usando l'equazione di Poisson: $\nabla^2 \varphi = -4\pi\rho$ e tenendo conto che ρ è la densità di carica associata ad una carica puntiforme ze , ossia che: $\rho = ze\delta(r)$, dove $\delta(r)$ è la funzione delta di Dirac, si ottiene:

$$\hat{H}_D = \frac{4\pi ze^2 \hbar^2}{8m^2c^2} \delta(r) \equiv a\delta(r) \quad (46)$$

Per ottenere la correzione all'energia dell'elettrone dovuta a questo termine dobbiamo calcolare gli elementi di matrice:

$$\langle \Phi_{nl'j'm'_j}, \hat{H}_D \Phi_{nljm_j} \rangle \quad (46')$$

A questo scopo, può essere conveniente considerare prima gli elementi di matrice:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{nl'm'_j}, \hat{H}_D \Phi_{nlm_j} \rangle &= a \langle \Phi_{nl'm'_j}, \delta(\vec{r}) \Phi_{nlm_j} \rangle = a \delta_{m_s m'_s} \int d\vec{r} \psi_{nl'm'_j}^*(\vec{r}) \psi_{nlm_j}(\vec{r}) \\ &= a \delta_{m_s m'_s} \delta_{l'0} \delta_{l'0} \delta_{m'_j 0} \delta_{m_j 0} |\psi_{n00}(0)|^2 \end{aligned} \quad (46'')$$

dove le funzioni $\Phi_{nlm_l m_s}$ sono definite dalle Eq. (23'') e dove si è tenuto conto che $\delta(\vec{r})$ opera solo sulle variabili spaziali e che le funzioni idrogenoidi $\psi_{nlm_l}(\vec{r})$, autostati dell'hamiltoniano non relativistico, sono non nulle nell'origine solo quando $l=0$ (e di conseguenza $m_l=0$) ossia $\psi_{nlm_l}(0) \neq 0$ solo nel caso di stati s. Utilizzando ora l'espressione (35) delle funzioni Φ_{nlm_j} possiamo esprimere gli elementi di matrice (46') mediante una combinazione lineare degli elementi di matrice (46''). Da cui facilmente consegue che:

$$\left\langle \Phi_{nl'j'm'_j}, \hat{H}_D \Phi_{nlm_j} \right\rangle = \delta_{l'0} \delta_{l0} \delta_{j'1/2} \delta_{j1/2} a |\psi_{n00}(0)|^2$$

In altri termini, il termine di Darwin comporta una correzione all'energia dell'elettrone solo per gli stati con $l=0$, mentre in tutti gli altri casi questa correzione è nulla. Considerando l'espressione esplicita di ψ_{n00} ottenuta nello studio non relativistico dell'atomo di idrogeno si ottiene:

$$|\psi_{n00}(0)|^2 = \frac{z^3}{\pi n^3 a_0^3}$$

In conclusione, il contributo al primo ordine fornito dal termine di Darwin è:

$$E_{nl}^D = \begin{cases} \frac{z^4 e^2 \hbar^2}{2n^3 m^2 c^2 a_0^3} = \frac{z^4 \alpha^2}{n^3} \text{ (Ry)} & \text{per } l = 0 \\ 0 & \text{per } l \neq 0 \end{cases} \quad (47)$$

Sommando ora l'effetto di tutti e tre i termini perturbativi presenti nella (23), otteniamo la seguente espressione per la **correzione al primo ordine dell'energia dell'elettrone in un atomo idrogenoide dovuta agli effetti relativistici**:

$$E_{nj}^{(1)} = E_{nlj}^{SO} + E_{nl}^D + E_{nl}^{kr} = -\frac{z^4 \alpha^2}{n^3} \left[\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right] \text{ (Ry)} \quad (48)$$

dove $j = l \pm 1/2$. Vediamo quindi che la dipendenza da l presente nel termine spin - orbita, è cancellata dalla dipendenza da l contenuta negli altri due termini correttivi e che, di conseguenza, **la correzione complessiva al primo ordine nella perturbazione non dipende da l** . In conclusione, sommando alla (48) anche l'energia E_n^0 del sistema imperturbato, Eq. (26'') si ottiene:

$$E_{nj} = E_n^0 + E_{nj}^{(1)} = -\frac{z^2}{n^2} \left[1 + \frac{z^2 \alpha^2}{n} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \right] \text{ (Ry)} \quad (49)$$

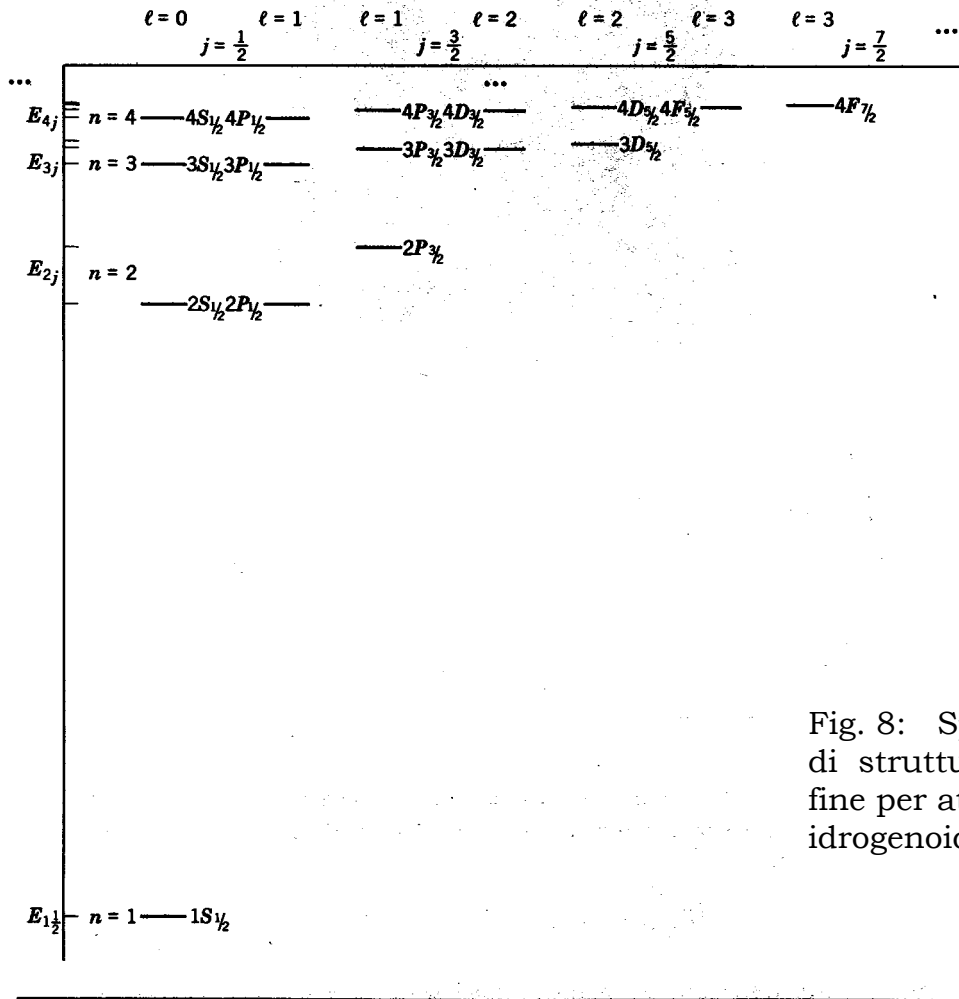


Fig. 8: Spettro di struttura fine per atomi idrogenoidi

Questa espressione dell'energia degli stati legati dell'elettrone nell'atomo di idrogeno (e negli atomi idrogenoidi), dipendente dai numeri quantici n e j dà origine alla cosiddetta **struttura fine dello spettro**. Sottolineiamo che questa espressione è stata ottenuta non considerando l'equazione di Dirac nella sua forma completa ma solo la sua approssimazione al secondo ordine nel rapporto (u/c) . In ogni caso, anche risolvendo l'equazione generale si ottiene che l'energia elettronica dipende solo da n e j e non dipende da l .

Notiamo tuttavia che con tecniche ad alta risoluzione si osserva sperimentalmente una debolissima dipendenza da l dell'energia. Per esempio fra gli stati $^2s_{1/2}$ e $^2p_{1/2}$ ($^{2s+1}l_j$ è la notazione spettroscopica) si misura una separazione in energia dell'ordine dei $10^{-6}eV$. Questa differenza di energia, nota come **Lamb shift**, (fu infatti Lamb nel 1947 ad accorgersene per primo), si può spiegare considerando le dimensioni finite e non puntiformi del nucleo e le fluttuazioni quantistiche del campo elettromagnetico. Lamb shift a parte, lo spettro che ne risulta è riportato in Fig. 8

1.9 STRUTTURA IPERFINE

L'analisi degli spettri atomici con strumenti ad altissima risoluzione mostra che molte righe spettrali possono essere risolte in un insieme di componenti molto prossime, con separazioni dell'ordine di $10^{-5} - 10^{-6}$ (eV). Questa struttura, detta **iperfine**, è dovuta all'interazione del **momento magnetico totale elettronico**, $\vec{\mu}$, associato al momento angolare totale elettronico, \vec{j} , con il **momento magnetico nucleare**, $\vec{\mu}_I$, associato allo spin \vec{I} del nucleo. Infatti, ad un nucleo di spin:

$$\vec{I} = \sum_{n=1}^A \vec{s}_n$$

dato dalla somma degli spin dei singoli nucleoni costituenti il nucleo, possiamo associare un momento magnetico $\vec{\mu}_I$:

$$\vec{\mu}_I = g_I \mu_N \frac{\vec{I}}{\hbar} \quad (50)$$

dove g_I è il **fattore giromagnetico nucleare** e μ_N è il cosiddetto **magnetone nucleare**; nel sistema c.g.s ⁶ questo ultimo è dato da:

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2M_p c} = \frac{m}{M_p} \mu_B$$

con $\mu_B = (e\hbar)/(2mc)$, **magnetone di Bohr**, ed M_p massa del protone.

Nel caso dell'atomo di idrogeno, il nucleo è composto da un unico protone con spin $\vec{I} = \vec{s}_p$, quindi:

$$g_I = g_p = 5.585695 \quad (51)$$

mentre il momento angolare elettronico è $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$. Per semplicità, limitiamoci a considerare solo la correzione iperfina per stati con $l = 0$, quindi $\vec{j} = \vec{s}$. In questo caso, l'interazione iperfina, consiste nell'interazione fra il momento magnetico di spin del protone ed il momento magnetico di spin dell'elettrone, $\vec{\mu} = -g_s \mu_B \frac{\vec{s}}{\hbar}$, con g_s fattore giromagnetico di spin dell'elettrone ($g_s = 2.0024$).

Il potenziale vettore generato dal momento di dipolo magnetico di spin del protone, $\vec{\mu}_I$ è:

$$\vec{A} = \frac{\vec{\mu}_I \times \vec{r}}{r^2} = -\vec{\mu}_I \times \nabla \left(\frac{1}{r} \right)$$

A questo potenziale vettore corrisponde il campo magnetico:

$$\vec{B} = \text{rot} \vec{A} = -\nabla \times \left[\vec{\mu}_I \times \nabla \left(\frac{1}{r} \right) \right]$$

⁶ NOTA: Nel sistema M.K.S.Q. il magnetone nucleare è dato da: $\mu_N = \frac{e\hbar}{2M_p}$,

L'interazione del momento di dipolo magnetico di spin dell'elettrone $\vec{\mu}$ con questo campo \vec{B} comporta un'energia aggiuntiva che si traduce nella presenza nell'Hamiltoniano del termine seguente:

$$\hat{H}_{hf} = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \hat{\vec{B}} = \hat{\vec{\mu}} \cdot \hat{\nabla} \times \left[\hat{\vec{\mu}}_l \times \hat{\nabla} \left(\frac{1}{r} \right) \right] \quad (52)$$

Usando la teoria delle perturbazioni possiamo quindi calcolare l'effetto del termine \hat{H}_{hf} ed ottenere la correzione all'energia. Qui riportiamo solo l'espressione della **separazione in energia dei livelli s dell'atomo di idrogeno dovuta all'interazione iperfina:**

$$\Delta E_{hf} = \frac{4}{3} \alpha^2 g_s g_p \left(\frac{m}{M_p} \right) (Ry) \quad (53)$$

Notiamo che: $\Delta E_{hf} \cong 6 \times 10^{-6} eV$; sottolineiamo inoltre che $\Delta E_{hf} \propto (m/M)$ pertanto ΔE_{hf} tende a diventare molto piccola per atomi pesanti.

È da notare che in conseguenza dell'interazione iperfina i momenti $\vec{\mu}$ e $\vec{\mu}_l$, \vec{j} e \vec{I} non si conservano, mentre si conserva il momento totale $\vec{j} + \vec{I} = \vec{K}$ ed uno stato sarà caratterizzato da j^2, I^2, K^2, K_z .