

Usiamo l'equazione del secondo ordine per la funzione ausiliaria φ (vedi la (32,8)) e assumiamo φ come autofunzione dell'operatore Σ_z (con gli autovalori $\sigma = \pm 1$), e degli operatori p_y e p_z . L'equazione per φ ha la forma

$$\left\{ -\frac{d^2}{dx^2} + (eHx - p_y)^2 - eH\sigma \right\} \varphi = (\varepsilon^2 - m^2 - p_z^2) \varphi.$$

Per la forma questa equazione coincide con l'equazione di Schrödinger per l'oscillatore lineare. Gli autovalori n sono determinati dalla formula

$$\varepsilon^2 - m^2 - p_z^2 = |e| H (2n + 1) - eH\sigma, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

(cfr. III, § 112). Notiamo che la funzione d'onda ψ , definita attraverso φ dalla formula (32,8), non è un'autofunzione dell'operatore Σ_z ; questo fatto è in accordo con l'affermazione che per una particella in moto lo spin non è una grandezza conservativa.

§ 33. Sviluppo in potenze di $1/c^1$

Nel § 21 abbiamo visto che nel limite non relativistico ($v \rightarrow 0$) due componenti (χ) del bispinore $\psi = \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix}$ si annullano. Quindi per velocità piccole dell'elettrone si può porre $\chi \ll \varphi$. Questo fatto dà la possibilità di ottenere un'equazione approssimata, contenente soltanto la grandezza a due componenti φ , sviluppando formalmente la funzione d'onda in potenze di $1/c$.

Come punto di partenza prendiamo l'equazione di Dirac per un elettrone in un campo esterno, scritta nella forma

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left\{ c\alpha \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) + \beta mc^2 + e\Phi \right\} \psi. \quad (33,1)$$

Nell'energia relativistica della particella è contenuta anche la sua energia di quiete mc^2 . Nel passaggio all'approssimazione non relativistica quest'ultima deve essere esclusa; per fare questo introduciamo al posto di ψ la funzione ψ' secondo la formula

$$\psi = \psi' e^{-imc^2 t/\hbar}.$$

Allora

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + mc^2 \right) \psi' = \left\{ c\alpha \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) + \beta mc^2 + e\Phi \right\} \psi'.$$

Rappresentando ψ' nella forma $\psi' = \begin{pmatrix} \varphi' \\ \chi' \end{pmatrix}$, otteniamo un sistema di equazioni

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\Phi \right) \varphi' = c\sigma \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \chi', \quad (33,2)$$

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\Phi + 2mc^2 \right) \chi' = c\sigma \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \varphi' \quad (33,3)$$

¹⁾ In questo paragrafo usiamo il sistema di unità ordinario.

(in seguito ometteremo gli apici apposti a φ e χ ; questo non potrà causare malintesi, poiché in questo paragrafo noi useremo soltanto la funzione trasformata ψ').

In prima approssimazione, nel membro a sinistra dell'equazione (33,3) lasciamo solo il membro $2mc^2\chi$ e otteniamo

$$\chi = \frac{1}{2mc} \sigma \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \varphi \quad (33,4)$$

(notiamo che $\chi \sim \varphi/c$). Sostituendo questa espressione nella (33,2), otteniamo

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\Phi \right) \varphi = \frac{1}{2m} \left(\sigma \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \right)^2 \varphi.$$

Per le matrici di Pauli vale la relazione

$$(\sigma a)(\sigma b) = ab + i\sigma [ab], \quad (33,5)$$

dove \mathbf{a} , \mathbf{b} sono vettori qualsiasi (vedi (20,9)). Nel nostro caso $\mathbf{a} = \mathbf{b} = \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}$, ma il prodotto vettoriale $[ab]$ non si annulla in virtù della non commutatività di \mathbf{p} e \mathbf{A} :

$$\left[\left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \right] \varphi = i \frac{e\hbar}{c} \{ [\mathbf{A}\nabla] + [\nabla\mathbf{A}] \} \varphi = i \frac{e\hbar}{c} \text{rot } \mathbf{A} \cdot \varphi.$$

Abbiamo quindi

$$\left(\sigma \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \right)^2 = \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - \frac{e\hbar}{c} \sigma \mathbf{H} \quad (33,6)$$

(dove $\mathbf{H} = \text{rot } \mathbf{A}$ è il campo magnetico), e per φ si ottiene l'equazione

$$i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} = H\varphi = \left[\frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + e\Phi - \frac{e\hbar}{2mc} \sigma \mathbf{H} \right] \varphi. \quad (33,7)$$

Questa è la così detta *equazione di Pauli*. Essa si differenzia dall'equazione non relativistica di Schrödinger per la presenza nell'hamiltoniano dell'ultimo membro, che ha la forma dell'energia potenziale di un dipolo magnetico in un campo esterno (vedi III, § 111). Quindi, nell'approssimazione del primo ordine (in $1/c$) l'elettrone si comporta come una particella che, oltre alla carica elettrica, possiede anche un momento magnetico:

$$\mu = \frac{e\hbar}{2mc} \sigma = \frac{e\hbar}{mc} \sigma_s. \quad (33,8)$$

Come si vede, il rapporto giromagnetico (e/mc) è due volte maggiore di quello che si avrebbe per il momento magnetico, connesso con il moto orbitale¹).

¹) Questo importante risultato fu ottenuto da *Dirac* nel 1928. La funzione d'onda a due componenti, che soddisfa l'equazione (33,7), fu introdotta da *W. Pauli* (1927) ancora prima che *Dirac* scoprisse la sua equazione.

La densità è $\rho = \psi^* \psi = \varphi^* \varphi + \chi^* \chi$. In prima approssimazione il secondo membro deve essere trascurato, e si ha quindi $\rho = |\varphi|^2$, come deve essere per l'equazione di Schrödinger.

Per la densità di corrente abbiamo

$$j = c \psi^* \alpha \psi = c (\varphi^* \sigma \chi + \chi^* \sigma \varphi).$$

In conformità con la (33,4), sostituiamo in questa espressione

$$\chi = \frac{1}{2mc} \sigma \left(-i\hbar \nabla - \frac{e}{c} \mathcal{A} \right) \varphi, \quad \chi^* = \frac{1}{2mc} \left(i\hbar \nabla - \frac{e}{c} \mathcal{A} \right) \varphi^* \cdot \sigma,$$

e i prodotti, che contengono due volte il fattore σ , si trasformano mediante la formula (33,5) scritta nella forma

$$(\sigma a) \sigma = a + i [\sigma a], \quad \sigma (\sigma a) = a + i [a \sigma]. \quad (33,9)$$

Come risultato otteniamo

$$j = \frac{i\hbar}{2m} (\varphi \nabla \varphi^* - \varphi^* \nabla \varphi) - \frac{e}{mc} \mathcal{A} \varphi^* \varphi + \frac{\hbar}{2m} \text{rot} (\varphi^* \sigma \varphi), \quad (33,10)$$

in accordo con l'espressione III (115,4) della teoria non relativistica.

Troviamo ora l'approssimazione del secondo ordine, continuando lo sviluppo fino ai membri $\sim 1/c^2$ ¹⁾. Supponiamo di avere soltanto un campo elettrico esterno ($\mathcal{A} = 0$).

Notiamo innanzitutto che, se si tiene conto dei membri $\sim 1/c^2$, per la densità abbiamo

$$\rho = |\varphi|^2 + |\chi|^2 = |\varphi|^2 + \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} |\sigma \nabla \varphi|^2.$$

Questa espressione si differenzia da quella di Schrödinger. Volendo trovare (in seconda approssimazione) un'equazione d'onda, analoga all'equazione di Schrödinger, noi dobbiamo introdurre al posto di φ un'altra funzione (a due componenti) φ_{Schr} , per la quale l'integrale conservativo abbia la forma $\int |\varphi_{\text{Schr}}|^2 dV$, come deve essere per l'equazione di Schrödinger.

Per chiarire la forma della trasformazione richiesta, scriviamo la condizione

$$\int \varphi_{\text{Schr}}^* \varphi_{\text{Schr}} dV = \int \left\{ \varphi^* \varphi + \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} (\nabla \varphi^* \cdot \sigma) (\sigma \nabla \varphi) \right\} dV$$

e integrando per parti otteniamo

$$\int (\nabla \varphi^* \cdot \sigma) (\sigma \nabla \varphi) dV = - \int \varphi^* (\sigma \nabla) (\sigma \nabla) \varphi dV = - \int \varphi^* \Delta \varphi dV$$

¹⁾ L'esposizione segue qui il metodo di V. B. Berestetskij e L. D. Landau (1949).

(oppure questa stessa espressione con φ e φ^* scambiate di posto). In tal modo

$$\int \varphi_{\text{Schr}}^* \varphi_{\text{Schr}} dV = \int \left\{ \varphi^* \varphi - \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} (\varphi^* \Delta \varphi + \varphi \Delta \varphi^*) \right\} dV,$$

da dove si vede che

$$\varphi_{\text{Schr}} = \left(1 + \frac{\mathbf{p}^2}{8m^2c^2} \right) \varphi, \quad \varphi = \left(1 - \frac{\mathbf{p}^2}{8m^2c^2} \right) \varphi_{\text{Schr}}. \quad (33,11)$$

Per semplificare la scrittura supporremo che lo stato è stazionario, cioè sostituiremo l'operatore $-i\hbar\partial/\partial t$ con l'energia ε (dove è stata sottratta l'energia a riposo). Nell'approssimazione successiva (alla (33,4)), dalla (33,3) abbiamo

$$\chi = \frac{1}{2mc} \left(1 - \frac{\varepsilon - e\Phi}{2mc^2} \right) (\sigma \mathbf{p}) \varphi.$$

Bisogna ora portare questa espressione nella (33,2) e quindi sostituire φ con φ_{Schr} secondo la (33,11), omettendo sempre i membri di ordine superiore a $1/c^2$. Dopo un semplice calcolo otteniamo l'equazione per φ_{Schr} nella forma $\varepsilon \varphi_{\text{Schr}} = H \varphi_{\text{Schr}}$, dove l'hamiltoniano è

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + e\Phi - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3c^2} + \frac{e}{4m^2c^2} \left\{ (\sigma \mathbf{p}) \Phi (\sigma \mathbf{p}) - \frac{1}{2} (\mathbf{p}^2 \Phi + \Phi \mathbf{p}^2) \right\}.$$

L'espressione entro parentesi graffa si trasforma mediante le formule

$$(\sigma \mathbf{p}) \Phi (\sigma \mathbf{p}) = \Phi \mathbf{p}^2 + (\sigma \mathbf{p} \Phi) (\sigma \mathbf{p}) = \Phi \mathbf{p}^2 + i\hbar (\sigma E) (\sigma \mathbf{p}),$$

$$\mathbf{p}^2 \Phi - \Phi \mathbf{p}^2 = -\hbar^2 \Delta \Phi + 2i\hbar E \mathbf{p}$$

(dove $E = -\nabla \Phi$ è il campo elettrico). L'espressione definitiva dell'hamiltoniano è la seguente:

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + e\Phi - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3c^2} - \frac{e\hbar}{4m^2c^2} \sigma [E \mathbf{p}] - \frac{e\hbar^2}{8m^2c^2} \text{div } E. \quad (33,12)$$

Gli ultimi tre termini sono le correzioni cercate di ordine $1/c^2$. Il primo di essi è la conseguenza della dipendenza relativistica dell'energia cinetica dall'impulso (sviluppo della differenza $c \sqrt{\mathbf{p}^2 + m^2c^2} - mc^2$). Il secondo, che può essere chiamato energia di *interazione spin-orbita*, è l'energia di interazione del momento magnetico in moto con il campo elettrico¹⁾. L'ultimo termine è

¹⁾ Introducendo il momento magnetico (33,8) e la velocità $v = p/m$, otteniamo questa energia nella forma $-\frac{1}{2c} \mu [E v]$. Di primo acchito questo risultato può sembrare innaturale, poiché nel passaggio al sistema di riferimento solidale con la particella compare il campo magnetico $H = \frac{1}{c} [E v]$, nel quale il momento magnetico dovrebbe possedere l'energia $-\mu H$. Questo ragionamento,

diverso da zero soltanto in quei punti dove ci sono delle cariche elettriche che creano il campo esterno (ad esempio, per il campo coulombiano di una carica puntiforme Ze si ha $\Delta\Phi = -4\pi Ze\delta(\mathbf{r})$) (C. G. Darwin, 1928).

Se il campo elettrico gode di simmetria centrale, allora si ha

$$\mathbf{E} = -\frac{\mathbf{r}}{r} \frac{d\Phi}{dr},$$

e l'operatore di interazione spin-orbita può essere rappresentato nella forma

$$\frac{e\hbar}{4m^2c^2r} \sigma[\mathbf{r}\mathbf{p}] \frac{d\Phi}{dr} = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2r} \frac{dU}{dr} \mathbf{ls}. \quad (33,13)$$

Qui \mathbf{l} è l'operatore del momento angolare orbitale, $\mathbf{s} = 1/2\sigma$ l'operatore di spin dell'elettrone, e $U = e\Phi$ è l'energia potenziale dell'elettrone nel campo¹⁾.

§ 34. Struttura fina dei livelli dell'atomo di idrogeno

Determiniamo le correzioni relativistiche ai livelli energetici dell'atomo di idrogeno, cioè di un elettrone nel campo coulombiano di un nucleo fisso²⁾. La velocità dell'elettrone nell'atomo di idrogeno è $v/c \sim \alpha \ll 1$. Quindi le correzioni cercate possono essere calcolate, applicando la teoria delle perturbazioni, come valori medi nello stato imperturbato (cioè rispetto alla funzione d'onda non relativistica) dei membri relativistici nell'hamiltoniano approssimato (33,12). Per una maggiore generalità poniamo la carica del nucleo uguale a Ze , supponendo, tuttavia, che sia sempre valida la relazione $Z\alpha \ll 1$.

L'intensità del campo del nucleo è $\mathbf{E} = Ze\mathbf{r}/r^3$, e il suo potenziale soddisfa l'equazione $\Delta\Phi = -4\pi Ze\delta(\mathbf{r})$. Sostituendo questo nella (33,12) (gli ultimi tre termini) e tenendo conto del fatto che la carica dell'elettrone è negativa, otteniamo l'operatore di perturbazione

$$V = -\frac{\mathbf{p}^4}{8m^3} + \frac{Z\alpha}{2r^3m^2} \mathbf{ls} + \frac{Z\alpha\pi}{2m^2} \delta(\mathbf{r}). \quad (34,1)$$

Poiché, secondo l'equazione non relativistica di Schrödinger, si ha

$$\mathbf{p}^2\psi = 2m \left(\varepsilon_0 + \frac{Z\alpha}{r} \right) \psi$$

tuttavia, in realtà non tiene conto, nel modo dovuto, della non inerzialità del sistema di riferimento solidale con la particella. La comparsa del fattore $1/2$ (introdotto da *L. Thomas* nel 1926) è connessa con le condizioni generali di invarianza relativistica unitamente alle proprietà specifiche dell'elettrone in quanto particella « spinoriale » con un proprio valore del rapporto giromagnetico (vedi § 41).

¹⁾ La formula (33,13) venne usata nel III, § 72.

²⁾ L'influenza del moto del nucleo sul valore di queste correzioni costituisce un effetto di ordine superiore e qui viene trascurato.

(dove $\varepsilon_0 = -mZ^2\alpha^2/2n^2$ è il livello imperturbato, n il numero quantico principale), per il valore medio otteniamo

$$\overline{p^4} = 4m^2 \overline{\left(\varepsilon_0 + \frac{Z\alpha}{r}\right)^2}.$$

Questa quantità, come anche il valore medio del secondo membro nella (34,1), si calcola mediante le formule (vedi III, § 36)

$$\begin{aligned} \overline{r^{-1}} &= \frac{m\alpha Z}{n^2}, & \overline{r^{-2}} &= \frac{(m\alpha Z)^2}{n^3(l+1/2)}, \\ \overline{r^{-3}} &= \frac{(m\alpha Z)^3}{n^3l(l+1/2)(l+1)} \end{aligned} \quad (34,2)$$

(l'ultima formula vale per $l \neq 0$); gli autovalori dell'operatore l_s sono

$$\begin{aligned} l_s &= \frac{1}{2} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] & \text{per } l \neq 0, \\ l_s &= 0 & \text{per } l = 0. \end{aligned}$$

Infine, la media del terzo termine vien calcolata mediante le formule

$$\psi(0) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z\alpha m}{n} \right)^{3/2}, \quad l=0; \quad \psi(0) = 0, \quad l \neq 0. \quad (34,3)$$

Il risultato di semplici calcoli, eseguiti mediante le formule riportate, può essere rappresentato in tutti i casi (per tutti i j e l) nella forma

$$\Delta\varepsilon = -\frac{m(Z\alpha)^4}{2n^3} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right). \quad (34,4)$$

La formula (34,4) dà la correzione relativistica cercata all'energia dei livelli dell'idrogeno, cioè l'energia della struttura fina¹). Ricordiamo che nella teoria non relativistica ha luogo sia la degenerazione rispetto alle direzioni dello spin, sia la degenerazione coulombiana rispetto a l . La struttura fina (l'interazione spin-orbita) rimuove questa degenerazione, ma non completamente: rimangono doppiamente degeneri i livelli con gli stessi n, j ma con diversi $l = j \pm 1/2$ (non degeneri risultano soltanto i livelli con il valore massimo possibile, per un dato $n, j = j_{\max} = l_{\max} + 1/2 =$

¹) Questa formula (come anche la formula più precisa (36,10)) fu ricavata per la prima volta da *A. Sommerfeld* nell'ambito della vecchia teoria di Bohr ancora prima della creazione della meccanica quantistica.

$= n - 1/2)^1$). In tal modo, la successione dei livelli dell'idrogeno, tenuto conto della struttura fina, è la seguente:

$$\begin{array}{l}
 1s_{1/2}; \\
 \underbrace{2s_{1/2}, 2p_{1/2}, 2p_{3/2}}; \\
 \underbrace{3s_{1/2}, 3p_{1/2}} \quad \underbrace{3p_{3/2}, 3d_{3/2}, 3d_{5/2}}. \\
 \dots \dots
 \end{array}$$

Il livello con numero quantico principale n si scinde in n componenti della struttura fina.

Vedremo in seguito che la degenerazione restante viene rimossa dalle cosiddette correzioni radiative (*spostamento di Lamb*), delle quali non tiene conto l'equazione di Dirac nel problema di un elettrone.

Anticipiamo qui che per l'ordine di grandezza queste correzioni sono $\sim mZ^4\alpha^5 \ln(1/\alpha)$. La correzione del secondo ordine, dovuta all'interazione spin-orbita, sarebbe $\sim m(Z\alpha)^6$, cosicché il suo rapporto rispetto alle correzioni radiative vale $\sim Z^2\alpha/\ln(1/\alpha)$. Per l'idrogeno ($Z = 1$) questo rapporto è chiaramente piccolo, e quindi il problema della soluzione esatta dell'equazione di Dirac non ha, in questo caso, alcun senso. Questo problema può, tuttavia, avere senso per i livelli energetici dell'elettrone nel campo di nuclei con Z grandi (§ 36).

§ 35. Moto in un campo a simmetria centrale

Studiamo il moto di un elettrone in un campo elettrico a simmetria centrale.

Poiché nel moto in un campo centrale si conservano il momento angolare e la parità (rispetto al centro del campo, scelto come inizio delle coordinate), per quanto riguarda la dipendenza angolare delle

¹⁾ Questa degenerazione è connessa all'esistenza di una legge di conservazione supplementare, specifica per il campo coulombiano; l'hamiltoniano dell'equazione di Dirac $\hat{H} = \alpha p + \beta m - e^2/r$ commuta con l'operatore

$$I = \frac{r}{r} \Sigma + \frac{i}{me^2} \beta (\Sigma 1 + 1) \gamma^5 (H - m\beta)$$

(M. H. Johnson, B. A. Lippmann, 1950). Nel limite non relativistico si ha $I \rightarrow \Sigma A$, dove

$$A = \frac{r}{r} + \frac{1}{2me^2} \{[lp] - [pl]\}$$

è l'operatore corrispondente all'integrale coulombiano classico del moto (cfr. I, § 15). La degenerazione accidentale non relativistica nel campo coulombiano è connessa con la legge di conservazione della grandezza A .