

4 - Effetti dovuti a campi elettrici e magnetici statici;

Effetto Stark. Consideriamo un campo elettrico  $\Sigma$  statico applicato ad un atomo idrogenoide.

Supponiamo che il campo sia diretto lungo l'asse  $z$ ,

$$H = H_0 + H'$$

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad H' = e \Sigma z \quad (4.1)$$

Assumiamo che  $\Sigma$  sia abbastanza grande da rendere trascurabili gli effetti di struttura fine.

Iniziamo dallo stato  $1s = |100\rangle$

$$\Delta E_{100}^{(1)} = e \Sigma \langle \psi_{100} | z | \psi_{100} \rangle =$$

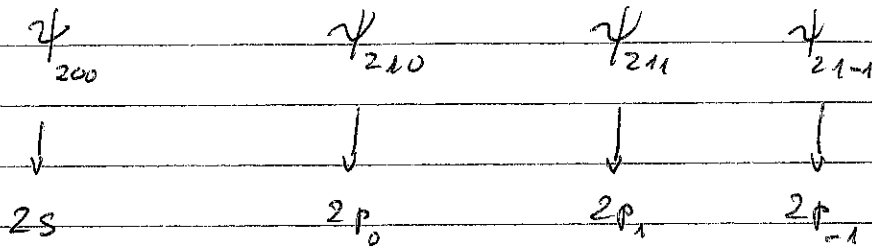
$$= e \Sigma \int d\Omega \int dr r^2 |\psi_{100}(\vec{r})|^2 z$$

$$y_{100} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$= e \Sigma \int_0^\infty dr r^3 |R_{10}(r)|^2 \frac{1}{4\pi} 2\pi \int_{-1}^1 dx x = 0$$

$$\Delta E_{100}^{(1)} = 0 \quad (4.2)$$

Vediamo ora  $n=2$ , livelli degeneri 4 volte



Bisogna applicare le teorie delle perturbazioni per stati

degeneri, quindi bisogna formare la matrice fra

gli stati degeneri imperturbati

$$H'_{ij} = \langle \psi_i | H' | \psi_j \rangle$$

e diagonalizzarla, Teniamo conto che  $[H', L_z] = 0$

quindi

$$\langle m l m | [H', L_z] | m l' m' \rangle = 0$$

$$0 = \langle m l m | [H' L_z - L_z H'] | m l' m' \rangle =$$

$$= (m - m') \langle m l m | H' | m l' m' \rangle$$

$$\Rightarrow m = m'$$

Indichiamo con  $x$  gli elementi non nulli della matrice

	200	210	211	21-1
200	$x$	$x$	0	0
210	$x$	$x$	0	0
211	0	0	$x$	0
21-1	0	0	0	$x$

Inoltre  $z = r \cos \theta$  quindi gli elementi di matrice

sono diversi da zero se  $l = l' \pm 1$ . Rimangono i termini

	200	210
200	0	$x$
210	$x$	0

$$\langle 210 | H' | 200 \rangle = \langle 200 | H' | 210 \rangle^*$$

$$H'_{12} = e \sum \int \psi_{210}^*(\vec{r}) Z \psi_{200}(\vec{r}) d\vec{r}$$

$$= e \sum \int dr r^2 R_{21}(r) R_{20}(r) \int d\Omega Y_{10}^*(\theta, \varphi) r \cos\theta Y_{00}(\theta, \varphi)$$

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$

$$H'_{12} = e \sum \int dr r^3 R_{21}(r) R_{20}(r) \left( \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \right)$$

$$\cdot 2\pi \int_{-1}^1 dx x^2$$

$$\int dr r^3 \left[ 2 \left( \frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left( 1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-Zr/2a_0} \right]$$

$$\cdot \sqrt{\frac{1}{3}} \left( \frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} =$$

$$= \sqrt{\frac{4}{3}} \left( \frac{Z}{2a_0} \right)^3 \int dr r^3 \left( 1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0}$$

$$x = \frac{Zr}{a_0} \quad dx = \frac{Z}{a_0} dr \quad \left( \frac{a_0}{Z} \right)^3 x^3 = r^3$$

$$\left(\frac{a_0}{z}\right)^4 \sqrt{\frac{4}{3}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^3 \int dx x^4 \left(1 - \frac{x}{2}\right) e^{-x}$$

$$= \sqrt{\frac{4}{3}} \left(\frac{1}{2}\right)^3 \frac{a_0}{z} [4! - \frac{5!}{2}]$$

$$\int x^n e^{-x} dx = n!$$

$$H'_{12} = e \sum \sqrt{\frac{4}{3}} \left(\frac{1}{2}\right)^3 [4! - \frac{5!}{2}] \sqrt{\frac{2}{4}} \frac{2}{3} =$$

$$= e \sum \frac{a_0}{z} \frac{1}{8} 2k \left(-\frac{3}{2}\right) \frac{2}{3} = -3 e \sum \frac{a_0}{z} \quad (4.3)$$

Il problema agli autovalori diventa

$$\begin{vmatrix} -\lambda & -3e \sum a_0/z \\ -3e \sum a_0/z & -\lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$\lambda^2 - (3e \sum a_0/z)^2 = 0$$

$$\lambda = \pm 3e \sum a_0/z$$

Per le autofunzioni abbiamo

con  $\lambda > 0$

$$-3a_0 \sum a_0 / Z \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{2s} \\ \psi_{2p} \end{pmatrix} = 0$$

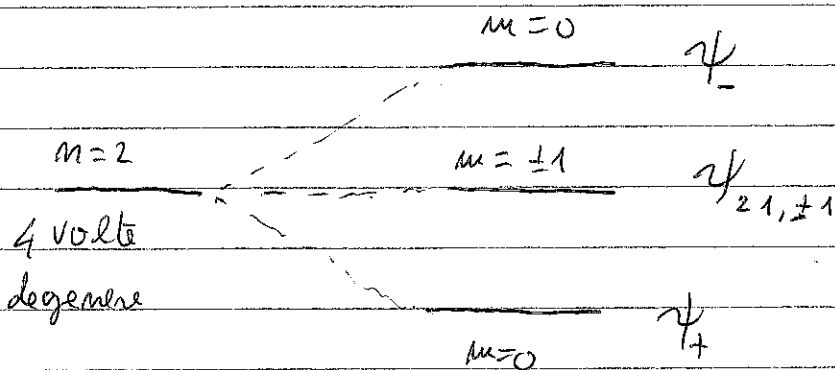
$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2s} - \psi_{2p}) \quad (4.4)$$

per  $\lambda < 0$

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2s} + \psi_{2p}) \quad (4.5)$$

$\psi_+$  e  $\psi_-$  non sono autostati di  $L^2$ , e non è un buon numero quantico, mentre lo è in pratica

$$[H', L_z] = 0$$



$$\Delta E \approx \pm 12.8 \sum 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$$

## Effetto Stark quadratico (facoltativo)

La correzione di primo ordine nello stato fondamentale

è nulla  $E_{100}^{(1)} = 0$ , possiamo guardare al secondo

ordine

$$E_{100}^{(2)} = e^2 \sum_{n>1}^2 \sum_{l,m} \frac{|\langle nlm | z | 100 \rangle|^2}{E_1 - E_n}$$

La somma è estesa anche a stati del continuo

$$\begin{aligned} \text{Ora } \langle nlm | z \cos\theta | 100 \rangle &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle nlm | z Y_{10} | 100 \rangle \\ &= \langle nlm | z | 100 \rangle \int_{-1}^1 \end{aligned}$$

$$E_{100}^{(2)} = -e^2 \sum_{n>1}^2 \sum_m \frac{|\langle nlm | z | 100 \rangle|^2}{E_n - E_1}$$

$$E_{100}^{(2)} = -e^2 \sum_{n>1}^2 \frac{1}{E_n - E_1} \sum_{lm} |\langle nlm | z | 100 \rangle|^2$$

mettiamo dentro gli stati continui  $|100\rangle$  sotto

$$\langle 100 | z | 100 \rangle = 0$$

$$\sum_m \sum_{lm} \langle 100 | z | nlm \rangle \langle nlm | z | 100 \rangle = \langle 100 | z^2 | 100 \rangle$$

$$E_{100}^{(2)} \approx -e^2 \sum \frac{1}{E_2 - E_1} \quad \langle 100 | z^2 | 100 \rangle$$

Do I calculate correction of ground state energy

$$E_{100}^{(2)} = -2.25 \text{ Ha} \frac{a_0^3}{Z^3} \sum$$

$$\text{Cor } \Sigma = 10^8 \text{ V/m} \rightarrow E_{100}^{(2)} \approx 0.02 \text{ eV}^{-1} \text{ Ha}$$



## Effetto Zeeman

Riprendiamo la hamiltoniana dell'atomo in

presenza di un campo magnetico, senza considerare

lo spin dell'elettrone

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{e}{2m} \vec{L} \cdot \vec{B} + \frac{e^2}{8m} (\vec{B} \times \vec{r})^2 \quad (4.6)$$

Abbiamo poi un momento magnetico associato allo

spin dell'elettrone

$$\vec{\mu}_S = -2\mu_B \frac{\vec{S}}{\hbar} \quad (4.7)$$

mentre quello associato al momento angolare vale

$$\vec{\mu}_L = -\mu_B \frac{\vec{L}}{\hbar} \quad (4.8)$$

ricordiamo che il magnetone di Bohr è definito da

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$$

L'accoppiamento di (4.7) col campo  $\vec{B}$  va

aggiunto alla (4.6)

Va inoltre considerato anche lo spin-orbita.

La (4.6) diventa

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{1}{2} \langle r \rangle \vec{L} \cdot \vec{S} + \frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} + \frac{e^2}{8m} (\vec{B} \times \vec{r})^2 \quad (4.9)$$

Ora assumiamo che  $\vec{B}$  sia diretto lungo l'asse z

$$\vec{B} = (0, 0, B)$$

L'equazione di Schrödinger diventa

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{1}{2} \langle r \rangle \vec{L} \cdot \vec{S} + \frac{\mu_B}{\hbar} (L_z + 2S_z) B + \frac{e^2}{8m} B^2 r^2 \sin^2 \theta \right] \psi = E \psi \quad (4.10)$$

Il termine  $\frac{\mu_B}{\hbar} (L_z + 2S_z) B$  è detto

termine paramagnetico, esso tende a ad

allineare i momenti magnetici al campo, mentre

il termine quadratico in B è detto diamagnetico.

Stimeremo la grandezza relativa dei due termini

$$T_{dia} = \frac{e^2}{8\mu} B^2 r^2 \sin^2 \theta \approx \frac{e^2}{8\mu} \langle r^2 \rangle B^2$$

$$\langle r^2 \rangle = a_0^2 \frac{m^4}{Z^2} \quad T_{dia} \approx \frac{e^2}{8\mu} a_0^2 \frac{m^4}{Z^2} B^2$$

$$T_{kin} \approx \frac{e\hbar}{2\mu} B$$

$$\frac{T_{dia}}{T_{kin}} \approx \frac{e a_0^2 m^4}{4\hbar Z^2} B \approx 10^{-6} \frac{m^4}{Z^2} B \quad (B \text{ in Tesla})$$

$B$  in genere dell'ordine di 10 T quindi il termine

$T_{dia}$  si può trascurare

si può diventare importante in misure di astrofisica

dove per esempio alla superficie di stelle di

neutroni possono esserci campi  $B \approx 10^8$  T.

Trascurando il termine quadratico la (4.10) diventa

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\mu_B}{\hbar} (L_z + 2S_z) B \right] \psi = E \psi \quad (4.11)$$

Consideriamo prima il caso di un campo magnetico

con intensità tale che si possa trascurare l'effetto

dello spin-orbita.

Effetto Zeeman "normale"

Nella (4.11) trascuriamo il termine spin-orbita, e si scrive

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi = \left[ E - \frac{\mu_B B}{\hbar} (L_z + 2S_z) \right] \psi \quad (4.12)$$

Le funzioni d'onda  $\psi_{m_l m_s}$  sono autofunzioni

di  $L_z$ ,  $S_z$  e quindi l'equazione si può

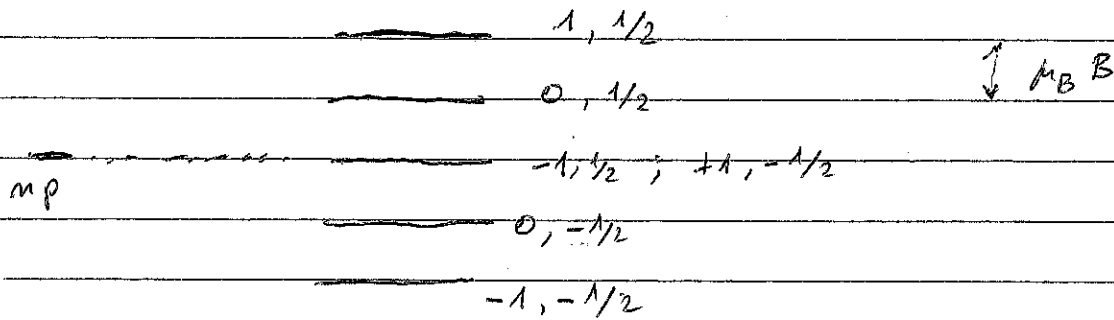
diagonalizzare subito

$$\langle m_l m_s | H_0 | m_l m_s \rangle = E - B \langle m_l m_s | \frac{\mu_B}{\hbar} (L_z + 2S_z) | m_l m_s \rangle$$

$$E_m = E_m^{(0)} + \mu_B B (m + 2m_s) \quad (m_s = \pm 1/2)$$

Si verifica uno splitting degli stati degeneri in  $l$

Esempio



Per quello che riguarda le transizioni fra i livelli

nell'approssimazione di dipolo le regole di selezione

sono  $\Delta l = \pm 1$ ,  $\Delta m = 0, \pm 1$  e va aggiunto  $\Delta m_s = 0$

Una transizione  $m \rightarrow m'$  semplice

$$\Delta E = E_{m'} - E_m =$$

$$= E_{m'}^{(0)} + \mu_B B (m' + 2m_s') -$$

$$- E_m^{(0)} + \mu_B B (m + 2m_s)$$

$$\Delta E = E_{m'}^{(0)} - E_m^{(0)} + \mu_B B [m' - m + 2(m_s' - m_s)]$$

dato da  $m_s' = m_s$

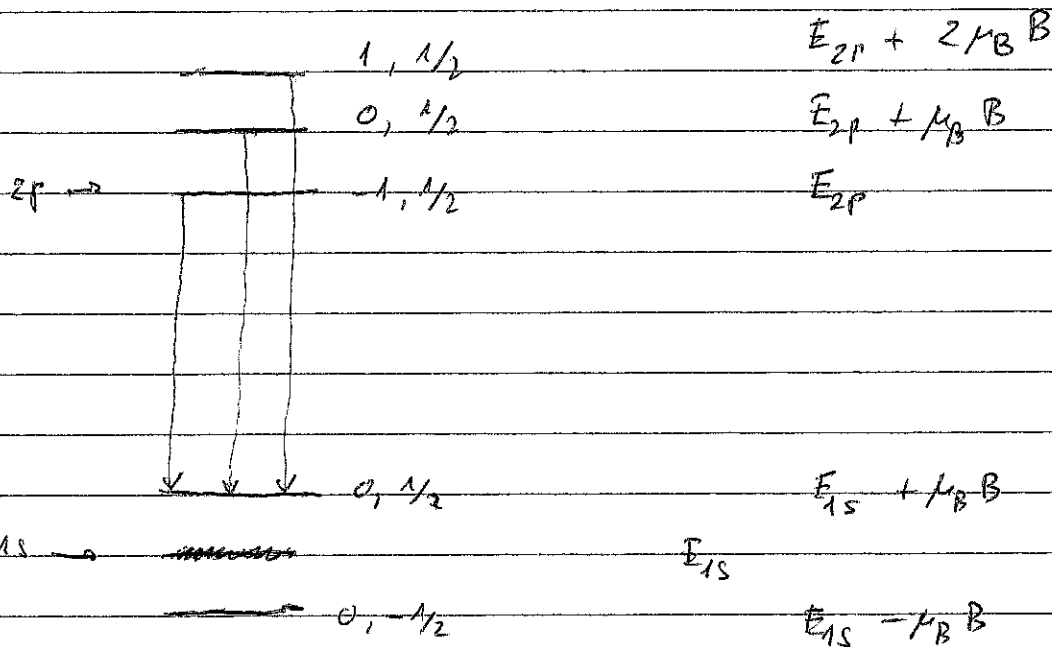
$$\Delta E = E_{m'}^{(0)} - E_m^{(0)} + \mu_B B (m' - m) \quad (4.13)$$

Avremo 3 linee chirchiali

riga  $\pi$  con  $\Delta m = 0$  e righe  $\sigma^\pm$  con  $\Delta m = \pm 1$

riga  $\sigma^+$  con  $\Delta m = -1$  riga  $\sigma^-$  con  $\Delta m = +1$

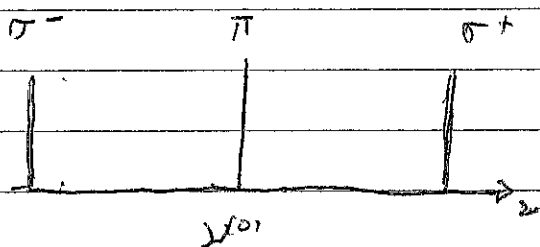
Esempio



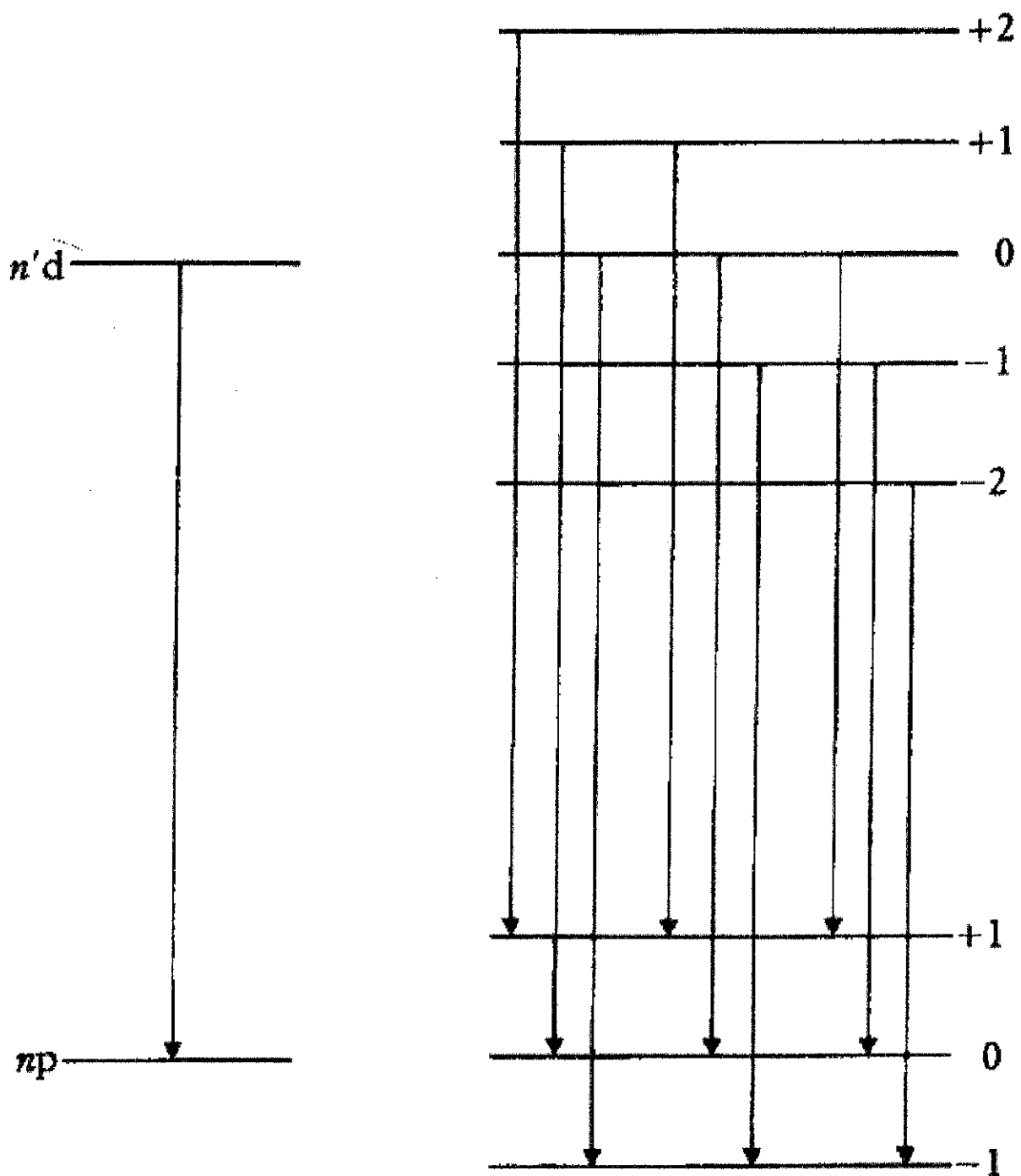
$$\nu^{(0)} = (E_{2P} - E_{1S}) / h$$

$$\nu_L = \frac{\mu_B B}{h} \quad \text{Frequenza di Larmor}$$

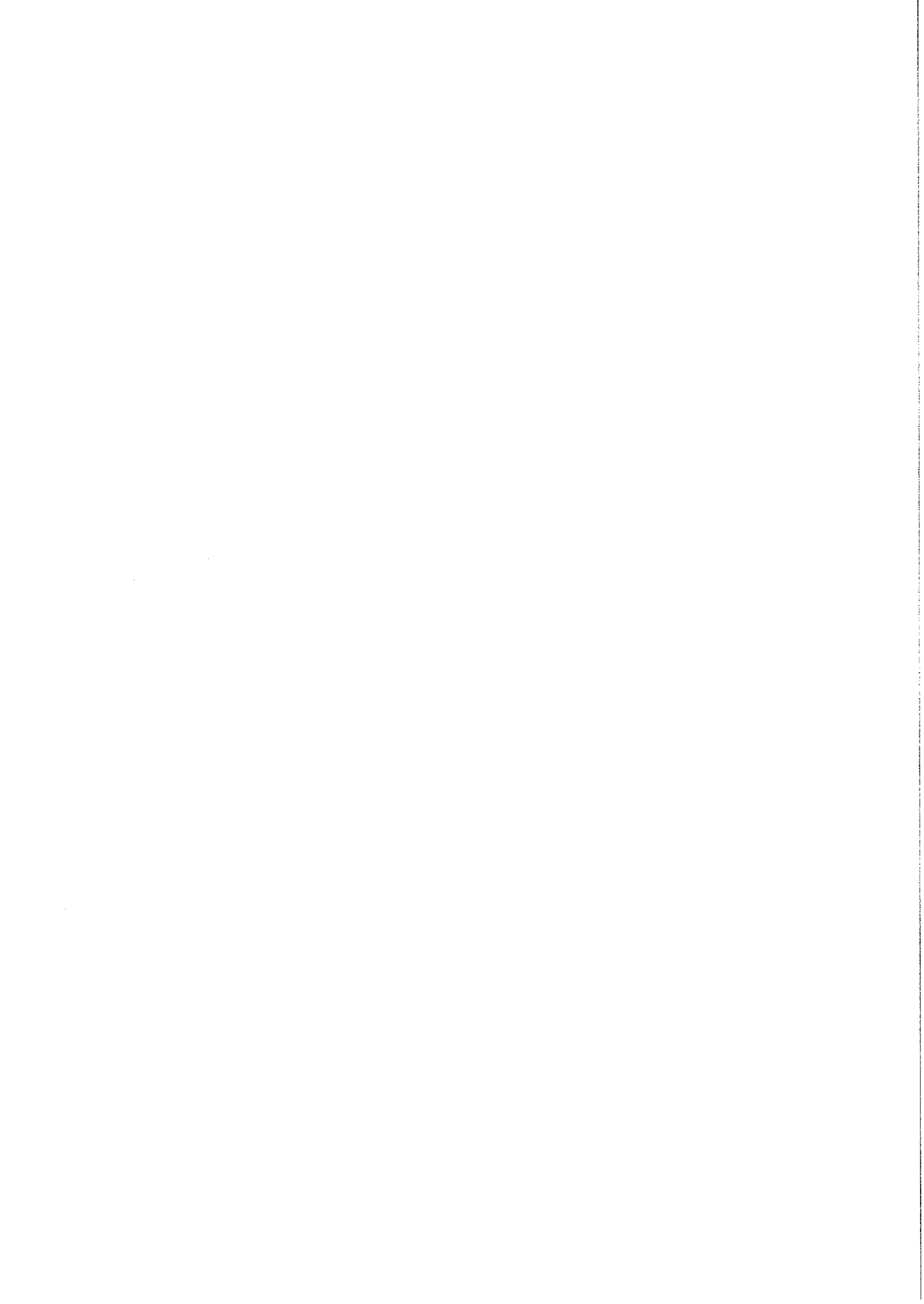
$$\sigma^\pm = \nu^{(0)} \pm \nu_L$$



TRIPLETTO DI LORENZ



EFFETTO ZEEHAN NORMALE : 9 TRANSIZIONI POSSIBILI  
 RISULTANO SOLO 3 LINEE  
 TRIPLETTO DI LORENTZ





## Effetto Paschen-Back

È il caso in cui lo SO non è trascurabile ma

è più piccolo dell'effetto Zeeman. Il termine

$\xi(r) \vec{L} \cdot \vec{S}$  può essere trattato come una perturbazione

quindi assumiamo che l'hamiltoniana imperturbata è

$$H_0' = H_0 + \frac{\mu_B}{\hbar} (L_z + 2S_z) B$$

quindi  $m_l$  e  $m_s$  sono buoni numeri quantici

e sono degeneri gli stati con gli stessi valori di

$m_l + 2m_s$ . La perturbazione diventa al termine SO

è ora

$$\Delta E = \langle l m m_s | H_{SO}' | l m m_s \rangle =$$

$$= \langle \xi(r) \rangle \langle l m m_s | \vec{L} \cdot \vec{S} | l m m_s \rangle$$

$$\vec{L} \cdot \vec{S} \equiv L_x S_x + L_y S_y + L_z S_z = \frac{1}{2} (L_+ S_- + L_- S_+) + L_z S_z$$

$$L_+ = L_x + iL_y$$

$$L_- = L_x - iL_y$$

$$S_+ = S_x + iS_y$$

$$S_- = S_x - iS_y$$

$$\begin{aligned} \langle l m m_s | \left( \frac{1}{2} L_+ S_- + \frac{1}{2} L_- S_+ + L_z S_z \right) | l m m_s \rangle \\ = \langle l m m_s | L_z S_z | l m m_s \rangle = m m_s \quad (l \neq 0) \end{aligned}$$

$$\langle \xi(r) \rangle = \int_0^\infty dr R^2 |R_{nl}|^2 \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

Il risultato è:

$$\langle \xi(r) \rangle_{nl} = - \frac{\alpha^2 Z^2 E_n}{m} \frac{l}{l(l+\frac{1}{2})(l+1)} \quad l \neq 0 \quad (4.15)$$

$$E = E_n + \mu_B B m + \langle \xi(r) \rangle_{nl} m m_s \quad (4.16)$$

## Effetto Zeeman anormale

Vediamo il caso del campo magnetico debole rispetto all'effetto spin-orbita. Formiamo

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{3}{4} \alpha r \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (4.17)$$

Con  $\vec{B} = (0, 0, B)$ , la perturbazione è

$$H' = \frac{\mu_B}{\hbar} (L_z + 2S_z) B$$

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

$$H' = \frac{\mu_B}{\hbar} (J_z + S_z) B \quad (4.18)$$

L'energia imperturbata è quindi

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

Gli stati imperturbati sono classificati come

autostati di

$$L^2, S^2, J^2, J_z$$

(ma non di  $L_z$  e  $S_z$ )

Nella nostra notazione quindi lo stato imperturbato

è  $|m, L, S, J, m_j\rangle$ , quindi

$$\Delta E \equiv \langle m, L, S, J, m_j | H' | m, L, S, J, m_j \rangle \quad (4.19)$$

con la (4.18) in (4.15)

$$\Delta E = \frac{\mu_B}{\hbar} B \hbar m_j + \frac{\mu_B}{\hbar} B \langle m, L, S, J, m_j | S_z | m, L, S, J, m_j \rangle \quad (4.20)$$

Il valore di aspettazione di  $S_z$  si può ottenere

ricordando che le autofunzioni imperturbate sono

esprimibili come

$$Y_{j, l, m_j, s} = \sum_{m, m_s} \langle l, s, m, m_s | j, m_j \rangle Y_{l, m}(\theta, \varphi) \chi_{s, m_s}$$

$\langle l, s, m, m_s | j, m_j \rangle$  sono i coefficienti di

Clebsch-Gordan,

Nel nostro caso:  $S = 1/2$   $m_s = \pm 1/2$

$$j = l + 1/2 \text{ o } l - 1/2, \quad m_j = m + m_s$$

abbiamo

$$Y_{l+1/2} = \left( \frac{l+m_j+1/2}{2l+1} \right)^{1/2} Y_{l,m} \chi_{1/2,1/2} + \left( \frac{l-m_j+1/2}{2l+1} \right)^{1/2} Y_{l,m} \chi_{1/2,-1/2}$$

$$Y_{l-1/2} = \left( \frac{l-m_j+1/2}{2l+1} \right)^{1/2} Y_{l,m} \chi_{1/2,1/2} + \left( \frac{l+m_j+1/2}{2l+1} \right)^{1/2} Y_{l,m} \chi_{1/2,-1/2}$$

Da questo si ottiene

$$\langle Y_{l+1/2} | S_z | Y_{l+1/2} \rangle =$$

$$= \frac{\hbar}{2} \left( \frac{l+m_j+1/2}{2l+1} \right) - \frac{\hbar}{2} \left( \frac{l-m_j+1/2}{2l+1} \right) = \frac{\hbar m_j}{2l+1}$$

$$\langle Y_{l-1/2} | S_z | Y_{l-1/2} \rangle = - \frac{\hbar m_j}{2l+1}$$

Quando  $l$  (4.20) diventa

$$\Delta E = \mu_B B m_j \pm \mu_B B \frac{m_j}{2l+1}$$

$$(+) \quad j = l + 1/2$$

$$(-) \quad j = l - 1/2$$

Si usa scrivere come

$$\Delta E = g \mu_B B m_j$$

con  $g$  chiamato fattore di Landé, e si vale

$$g = 1 \pm \frac{1}{2l+1} = \frac{(2l+2)/(2l+1)}{2l/(2l+1)}$$

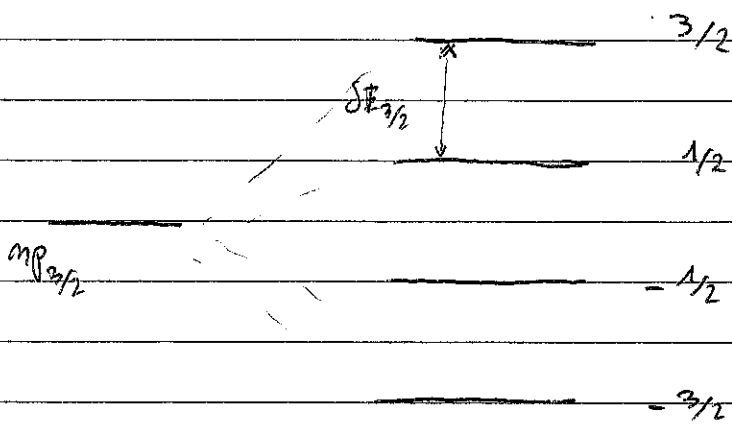
$$\Delta E_{m_j} = \frac{2l+2}{2l+1} \mu_B B m_j \quad \text{per } j = l + 1/2$$

$$\Delta E_{m_j} = \frac{2l}{2l+1} \mu_B B m_j \quad \text{per } j = l - 1/2$$

L'energia di un livello con numeri quantici  $n, j, m_j$ .

$$E_{n, j, m_j} = E_n + \Delta E_{m_j} + \Delta E_{m_j}$$

$$\text{Con } \Delta E_{m_j} = E_n \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left[ \frac{l}{j+1/2} - \frac{3}{4} \right]$$



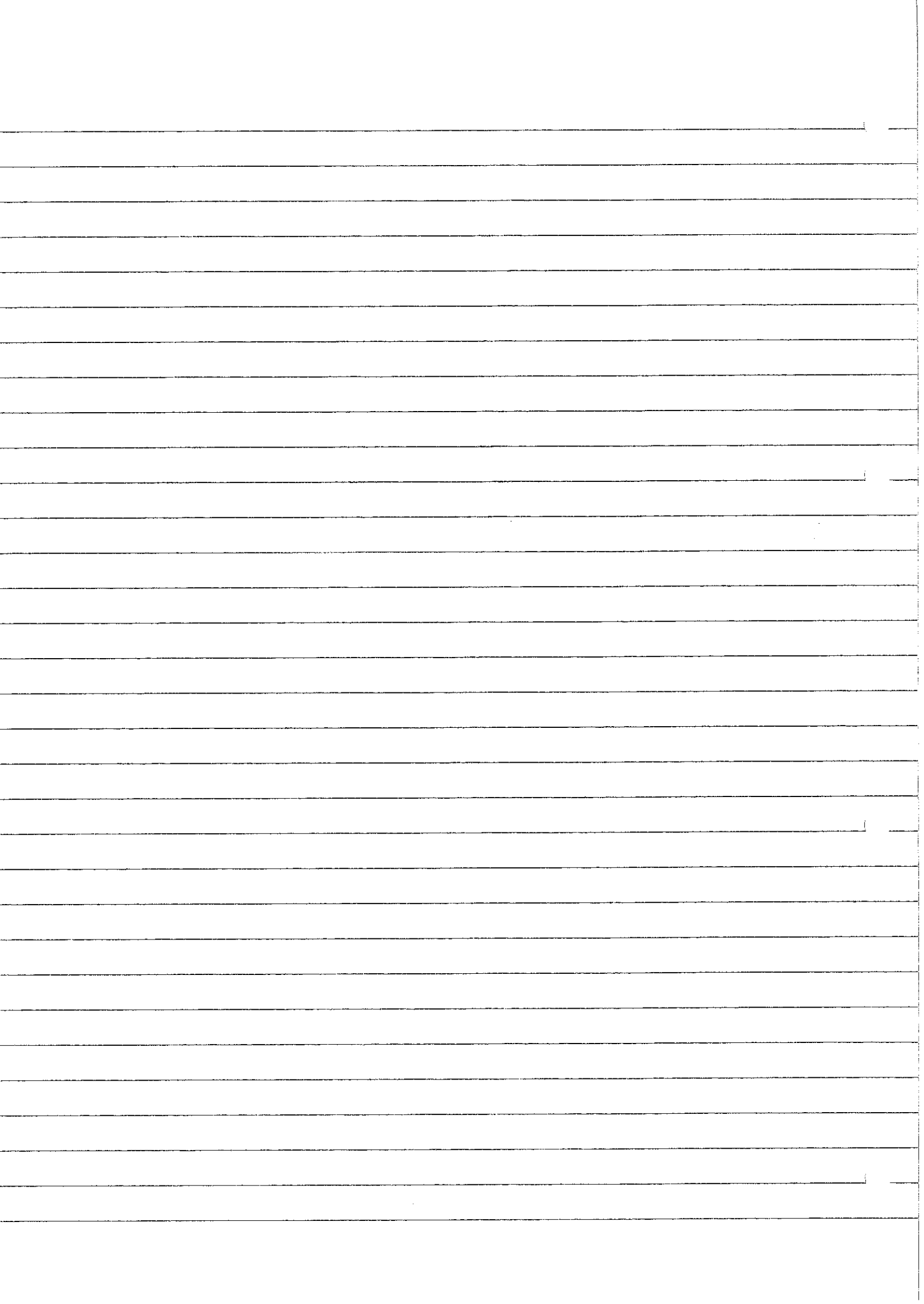
$$\Delta E_{3/2} = \frac{4}{3} \mu_B B$$



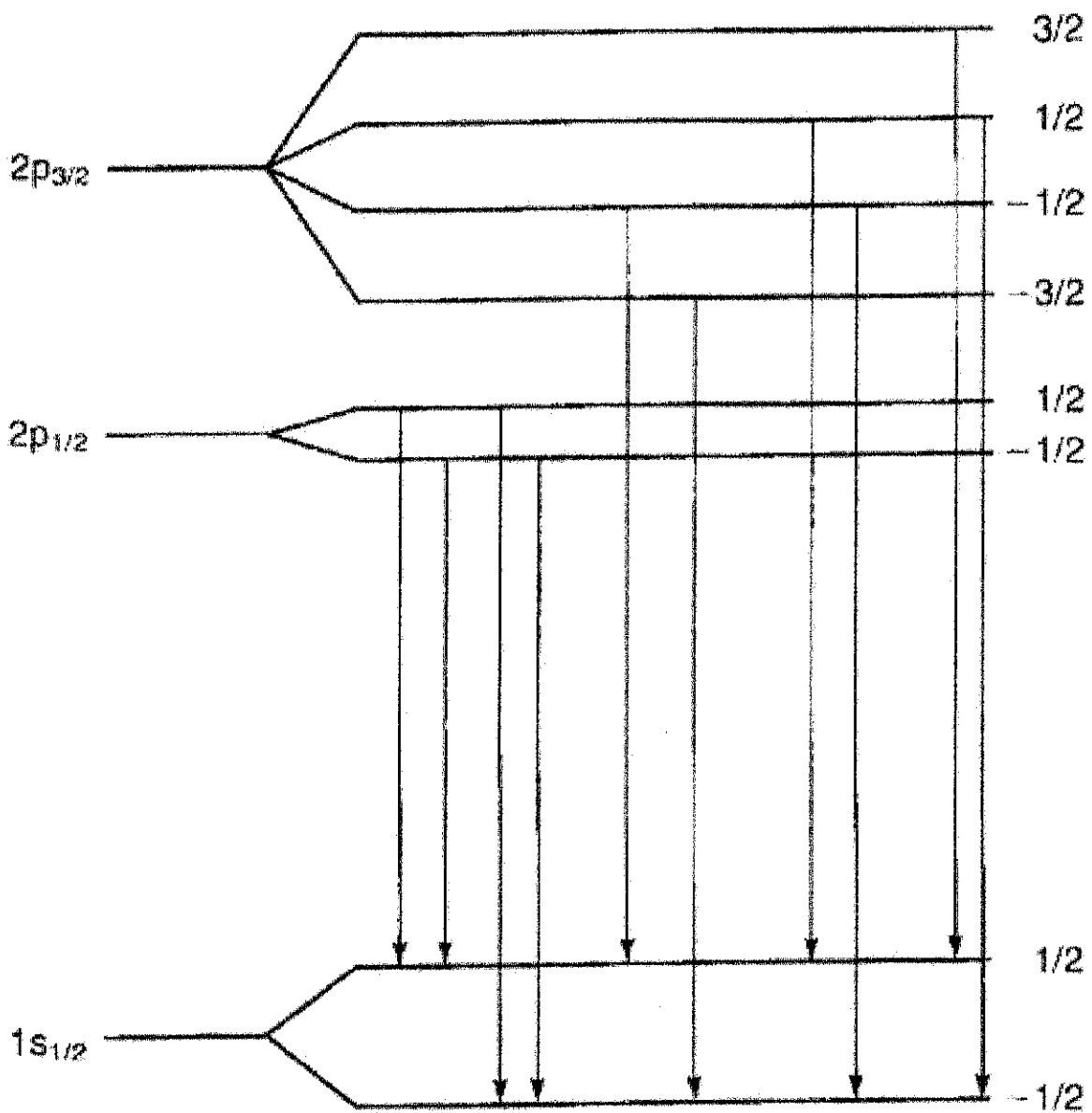
$$\Delta E_{1/2} = \frac{2}{3} \mu_B B$$

Non c'è più il tripletto di bovente

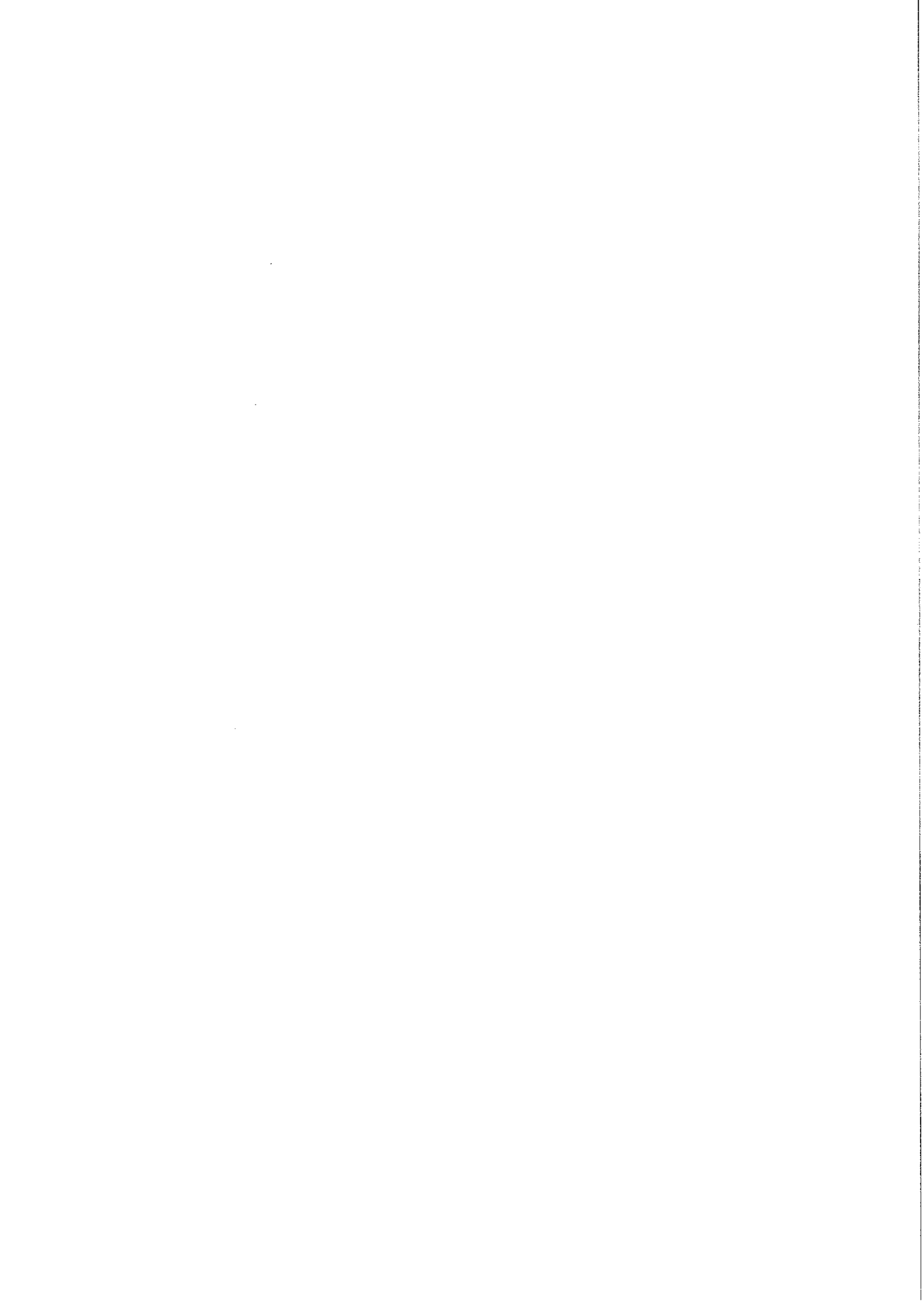
Lo spettro cambia in funzione dell'intensità di B

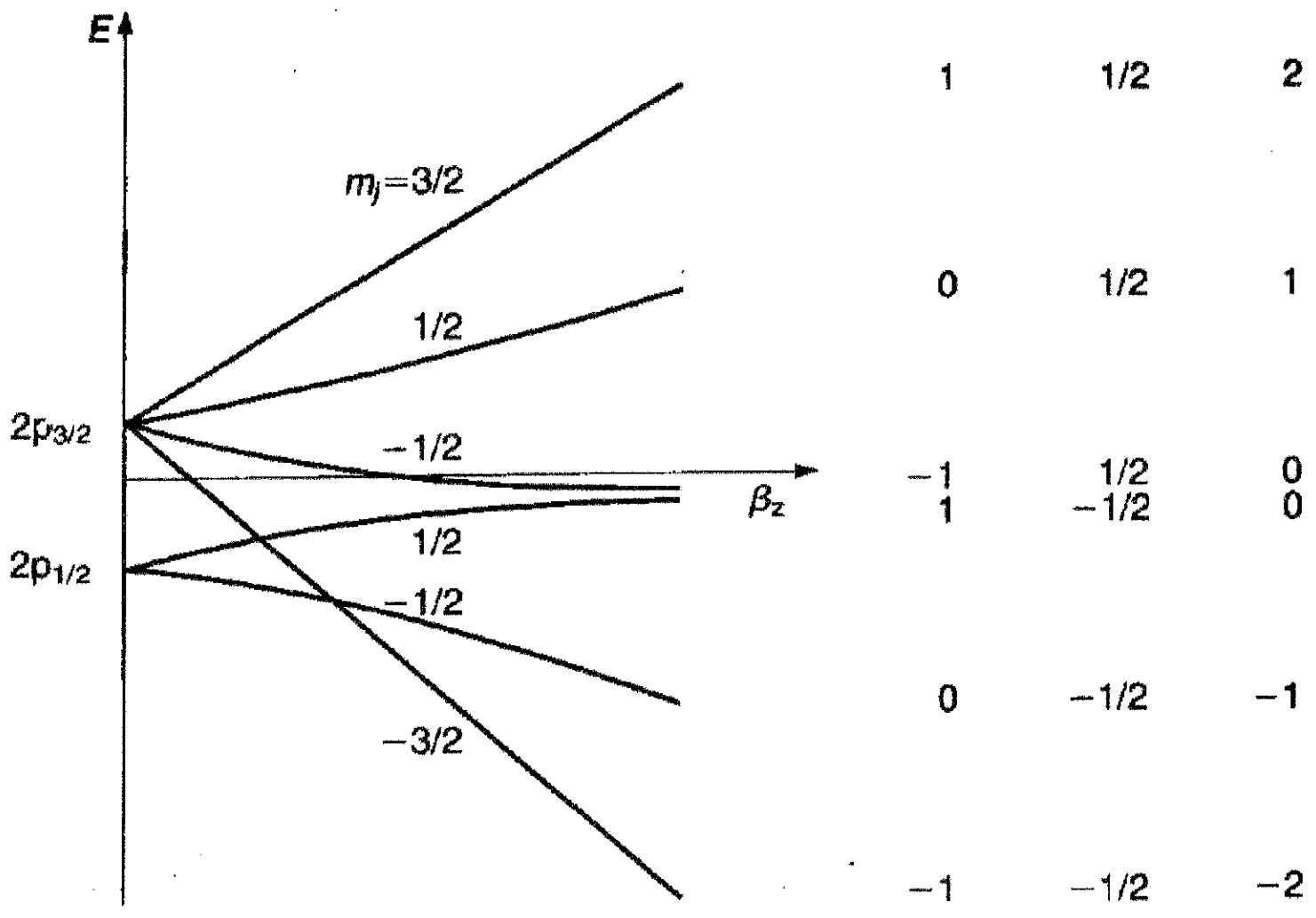






EFFETTO ZEEEMAN ANOMALO : 4 LINEE DA  $2p_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$   
 6 LINEE DA  $2p_{1/2} \rightarrow 1s_{1/2}$





1	1/2	2
0	1/2	1
-1	1/2	0
1	-1/2	0
0	-1/2	-1
-1	-1/2	-2

EFFETTO DEL CAMPO MAGNETICO

