

Correzioni relativistiche alle energie dell'atomo di H

Tutto è stato discusso in termini di un H non relativistica, vediamo le correzioni relativistiche che danno una struttura conosciuta come **Struttura Fine** (correzioni che vengono dalla equazione d'onda relativistica)

-Non faremo il trattamento formale (Dirac in potenziale centrale $(E - c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} - \beta mc^2)\Psi = 0$)

-ma perturbativo con $H = H_0 + H'$ e $H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r}$

I termini perturbativi sono: $H' = H'_1 + H'_2 + H'_3$

$$H'_1 = -\frac{p^4}{8m^3c^2}$$

$$H'_2 = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$$

$$H'_3 = \frac{\pi\hbar^2}{2m^2c^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \delta(\mathbf{r})$$

Correzione relativistica dell' E_{kin}

Correzione Spin-Orbita:
accoppiamento tra
Spin dell'e- con il
momento angolare
orbitale

Termine di Darwin: Riduzione
dell'interazione elettrostatica e- nucleo
dovuto alla natura quantistica
dell'elettone (quantum fluctuations)

Correzione relativistica dell' E_{kin}

Sostituendo l'energia cinetica classica ($p^2/2m$)

Con l'espressione relativistica $E = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$

Ed espandendo si ottiene una correzione piccola (prop $(Z\alpha)^2$): $-\frac{p^4}{8m^3 c^2}$

Diagonale in L^2, S^2, L_z, S_z e quindi la correzione è data al primo ordine perturbativo da: $= -\frac{1}{2mc^2} \langle \psi_{nlm} | T^2 | \psi_{nlm} \rangle$

Cha ci da una correzione:

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

Interazione Spin Orbita

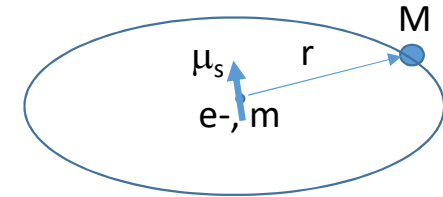
Interazione tra il momento di dipolo magnetico di Spin di un elettrone e il campo magnetico interno di un atomo che dipende dal momento angolare orbitale dell'elettrone

Un descrizione «efficace» di questo effetto si può ricavare ponendosi nel sistema di riferimento dell'elettrone in cui il nucleo con carica Ze in movimento genera un campo magnetico che interagisce con gli spin degli elettroni.

$$\mathbf{B} = -\frac{1}{c^2} \mathbf{v} \times \mathbf{E} \quad \text{Campo magnetico visto dall'e-}$$

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{F}}{-e} = \frac{1}{er} \frac{dV}{dr} \mathbf{r} \quad \text{Il campo elettrico è legato al potenziale}$$

$$\mathbf{B} = -\frac{1}{c^2} \mathbf{v} \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c^2} \frac{1}{er} \frac{dV}{dr} \mathbf{v} \times \mathbf{r} = \frac{1}{mc^2 e} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{L}$$



E utilizzando il momento magnetico associato allo spin dell'elettrone $\mu_s = -\frac{e}{m} \mathbf{S}$ (note)

$$H_{so} = -\mu_s \cdot \mathbf{B} = \frac{1}{m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$$

Le approx. fatte (moto rettilineo e derivazione intuitiva...)
il termine corretto ha un fattore 2 aggiuntivo (fattore di Thomas)

$$H_{so} = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$$

Accoppiamento di spin orbita (anche noto come correzione relativistica... Lo spin nasce dalla trattazione relativistica della meccanica quantistica...

Vedi Formalismo di Dirac (Appendice 7 Brandsen)

Correzioni spin orbita (note)

Le correzioni sono piccole e verranno trattate perturbativamente.

Partiamo dalla considerazione che $[H_{SO}, L^2]=0$ ma non commuta con L_z ed S_z

$[L^2, L_z]=0$ e non agisce sulle coordinate di Spin La perturbazione mescola stati con diversi valori di m e m_s

Introduciamo l'operatore momento angolare totale $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$

Dalla definizione di $\mathbf{J}^2 = \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ ricaviamo $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2} [\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2]$

Si vede bene che $H_{SO} = \frac{1}{2} \xi(r) [\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2]$ è diagonale nel sottospazio degenere (n fissato)

Se utilizzo le autofunzioni degli operatori L^2, S^2, J^2, J_z

Che posso scrivere come una combinazione lineare delle autofunzioni $\chi_{ms} \Psi_{n\ell m}(\mathbf{r})$ degli operatori L^2, L_z, S^2, S_z

$$\Psi_{n\ell jm} = \sum_{m, m_s} \underbrace{\langle \ell \frac{1}{2} m m_s | j m \rangle}_{\text{Coefficients of Clebsch-Gordan}} \chi_{ms} \Psi_{n\ell m}(\mathbf{r})$$

Sommando i momenti angolari abbiamo
 $j = \ell \pm \frac{1}{2}$ se $\ell \neq 0$, $j = \frac{1}{2}$ se $\ell = 0$
 e quindi $-j \leq m_j \leq j$ ed assume $2j+1$ valori

Coefficienti di Clebsch-Gordan $\langle \ell s m m_s | j m \rangle$ con $s=1/2$ e $\ell \leq m \leq \ell$; $m_s = \pm 1/2$

Se volessimo anche scrivere le corrette autofunzioni dovremmo introdurre i coefficienti CG:

$$\Psi_{n, \ell, j = \ell + 1/2, m_j = R_n(r)} = \left[\sqrt{\frac{\ell + m_j + \frac{1}{2}}{2\ell + 1}} Y_{\ell, m_j - \frac{1}{2}} \chi_+ + \sqrt{\frac{\ell - m_j + \frac{1}{2}}{2\ell + 1}} Y_{\ell, m_j + \frac{1}{2}} \chi_- \right]$$

$$\Psi_{n, \ell, j = \ell - 1/2, m_j = R_n(r)} = \left[-\sqrt{\frac{\ell - m_j + \frac{1}{2}}{2\ell + 1}} Y_{\ell, m_j - \frac{1}{2}} \chi_+ + \sqrt{\frac{\ell + m_j + \frac{1}{2}}{2\ell + 1}} Y_{\ell, m_j + \frac{1}{2}} \chi_- \right]$$

Ci interessa solo la correzione in energia $\Delta E_{SO} = \langle \Psi_{n\ell j m_j} | H_{SO} | \Psi_{n\ell j m_j} \rangle = \frac{\hbar^2}{2} \langle R_{n\ell} | \xi(r) | R_{n\ell} \rangle \underbrace{[j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)]}_{\text{Autovalori di } J^2, L^2 \text{ ed } S^2}$

Usando il potenziale Coulombiano

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\xi(r) = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3}$$

Otteniamo così una correzione $\langle \frac{1}{r^3} \rangle = \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 \ell(\ell + \frac{1}{2})(\ell + 1)}$

Si ricava così una correzione che possiamo scrivere come:

$$\Delta E_{SO} = \frac{1}{4} mc^2 (Z\alpha)^4 \left[\frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)}{n^3 \ell(\ell + \frac{1}{2})(\ell + 1)} \right]$$

Dove sostituendo $s=1/2$ e $j=\ell \pm 1/2$ otteniamo:

$$\lambda_{n\ell} = \hbar^2 \langle R_{n\ell} | \xi(r) | R_{n\ell} \rangle = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 \ell(\ell + \frac{1}{2})(\ell + 1)} = \left[\frac{\frac{1}{2} mc^2 (Z\alpha)^4}{n^3 \ell(\ell + \frac{1}{2})(\ell + 1)} \right]$$

$$\Delta E_{SO} = \frac{1}{4} mc^2 (Z\alpha)^4 \left[\frac{1}{n^3 (\ell + \frac{1}{2})(\ell + 1)} \right] \text{ se } j = \ell + \frac{1}{2}$$

$$\Delta E_{SO} = -\frac{1}{4} mc^2 (Z\alpha)^4 \left[\frac{1}{n^3 \ell(\ell + \frac{1}{2})} \right] \text{ se } j = \ell - \frac{1}{2}$$

$$\Delta E_{SO} = 0 \text{ se } \ell = 0$$

Termine di Darwin (note)

$$H'_3 = \frac{\pi \hbar^2}{2m^2 c^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi \epsilon_0} \right) \delta(\mathbf{r})$$

E' diagonale nelle autofunzioni ed agisce solo sui livelli $\ell=0$ perchè sono gli unici con densità non nulla nell'origine

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

La correzione in energia è proporzionale alla densità di carica nell'origine

Correzioni relativistiche alle energie dell'atomo di H

Combinando le tre correzioni ottengo delle correzioni che dipendono solo dal valore del momento angolare totale: j

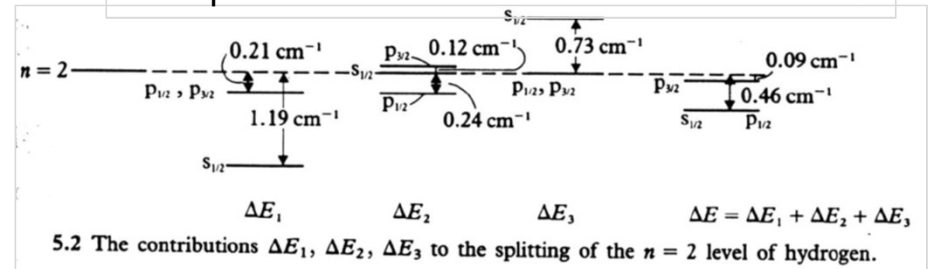
$$\Delta E_{nj} = E_n \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left(\frac{n}{j + 1/2} - \frac{3}{4} \right)$$

E quindi i livelli n si dividono in n livelli uno per ogni valore del momento angolare totale $j=1/2; 3/2; \dots n-1/2$

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

Nota: mentre l'effetto di spin-orbita dipende da l, la somma dei tre termini dipende solo da j; quindi a parità di j (e ovviamente n) stati con diversi l sono ancora degeneri

Esempio: correzioni dei livelli n=2 dell'atomo H



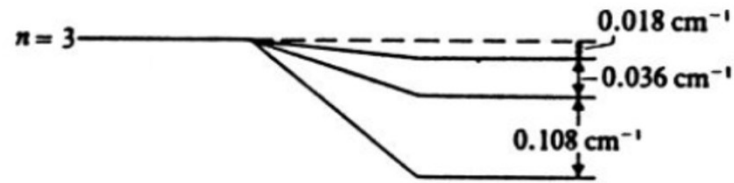
Notazione: $n l_j$

Stati con diverso l ed uguale j restano degeneri

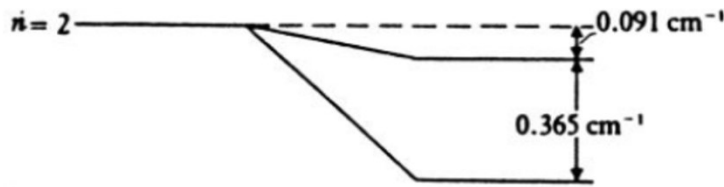
$\Delta E < 0$: Le correzioni relativistiche producono sempre stati **più legati**

ΔE : Scala con inversamente con n^2 ; i.e. Stati più esterni sono meno perturbati dalle correzioni relativistiche

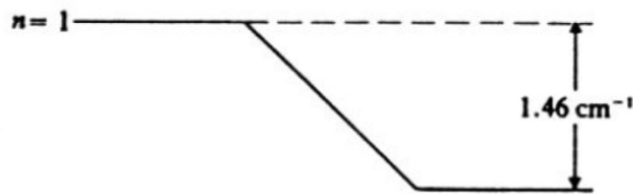
ΔE : Gli effetti di spin orbita scalano con Z^4 e quindi effetti relativistici più rilevanti sono osservati per atomi pesanti



$3d_{5/2} (j = 5/2, l = 2)$
 $3p_{3/2} (j = 3/2, l = 1); 3d_{3/2} (j = 3/2, l = 2)$
 $3s_{1/2} (j = 1/2, l = 0); 3p_{1/2} (j = 1/2, l = 1)$



$2p_{3/2} (j = 3/2, l = 1)$
 $2s_{1/2} (j = 1/2, l = 0); 2p_{1/2} (j = 1/2, l = 1)$



$1s_{1/2} (j = 1/2, l = 0)$

(a) (b)

5.1 Fine structure of the hydrogen atom. The non-relativistic levels are shown on the left in column (a) and the split levels on the right in column (b), for $n = 1, 2$ and 3 . For clarity, the scale in each diagram is different.

Struttura a multipletto dell'atomo di idrogeno:

$\Delta l = \pm 1$ e $\Delta j = 0, \pm 1$

Ogni linea $np-n's$ ha due componenti

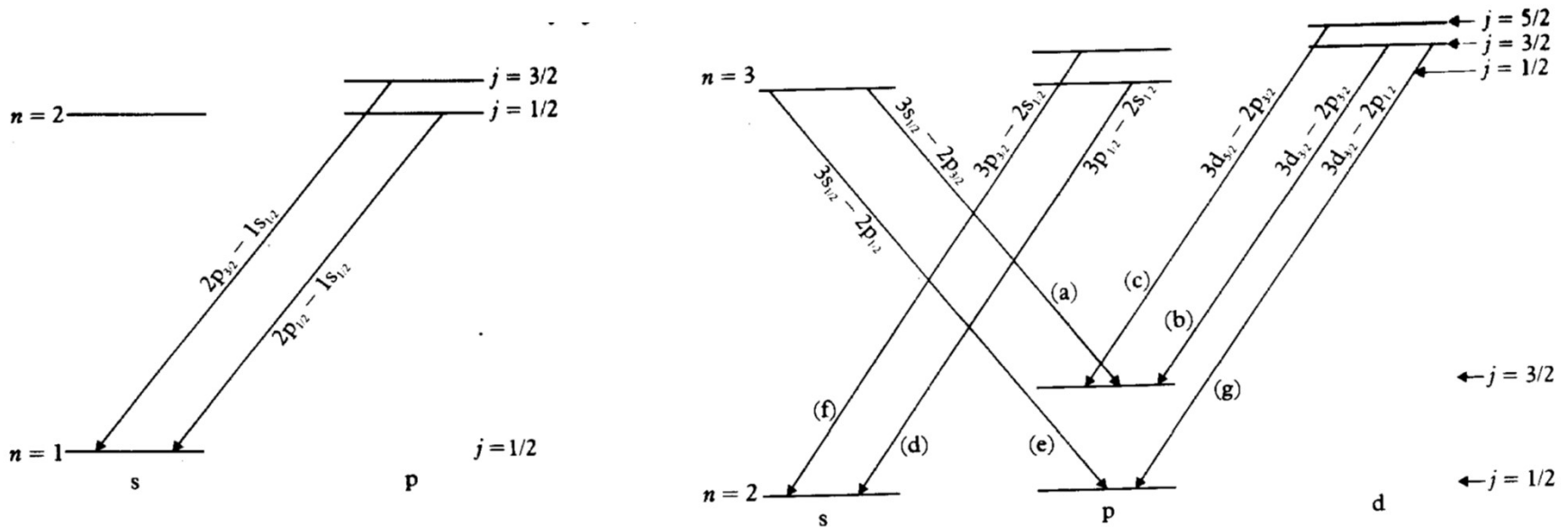
Ogni linea $nd-n'p$ ha 3 componenti

La serie di Lyman ($n=1$) sono dei **doppietti**

$np_{1/2}-1s_{1/2}$, $np_{3/2}-1s_{1/2}$

La serie di Balmer ($n=2$) ha sette componenti premesse

Ma poichè energia dipende solo da j ($ns_{1/2} = np_{1/2}$ e $np_{3/2} = nd_{3/2}$)
=> 5 multipletti



Atomi ad un e- in campo magnetico uniforme (effetto Zeeman)

L'H di interazione prende la forma $H_B = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$ con $\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_L + \boldsymbol{\mu}_S = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S})$

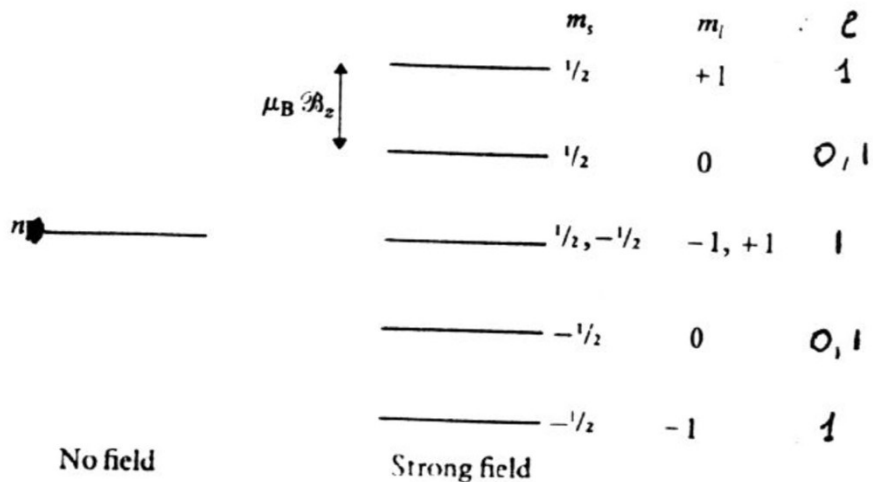
$$H_B = \frac{\mu_B}{\hbar} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B}$$

Il campo B individua una direzione privilegiata e quindi conviene prendere le componenti z: $H_B = \frac{\mu_B}{\hbar} (L_z + 2S_z) B_z$

Nel limite in cui l'effetto di B sia maggiore degli effetti relativistici (campo forte) abbiamo: $[H_B, L^2] = 0$; $[H_B, L_z] = 0$; $[H_B, S_z] = 0$.

E quindi le autofunzioni dell'atomo di idrogeno ($\chi_{ms} \psi_{nlm}(\mathbf{r})$) saranno ancora autofunzioni e la correzione dell'energia è data da: $E = E_n + \mu_B B (m + 2m_s)$

Nota: Rimuove la degenerazione dei diversi valori di m (lascia la degenerazione in l):



Atomi ad un e- in campo magnetico uniforme (effetto Zeeman)

L'H di interazione prende la forma $H_B = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$ con $\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_L + \boldsymbol{\mu}_S = -\frac{\mu_B}{\hbar}(\mathbf{L} + 2\mathbf{S})$ $H_B = \frac{\mu_B}{\hbar}(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B}$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} + \xi(r)\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \frac{\mu_B}{\hbar}(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathfrak{B} \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

Nota: Abbiamo considerato solo termini «paramagnetici» e trascurato termini «diamagnetici»

Il campo magnetico può essere più o meno forte dell'accoppiamento spin orbita.

Effetto Zeeman in Campi forti (spin orbita è piccolo):

Risolviamo l'equazione di Schroedinger senza spin-orbita (che aggiungiamo come una perturbazione)

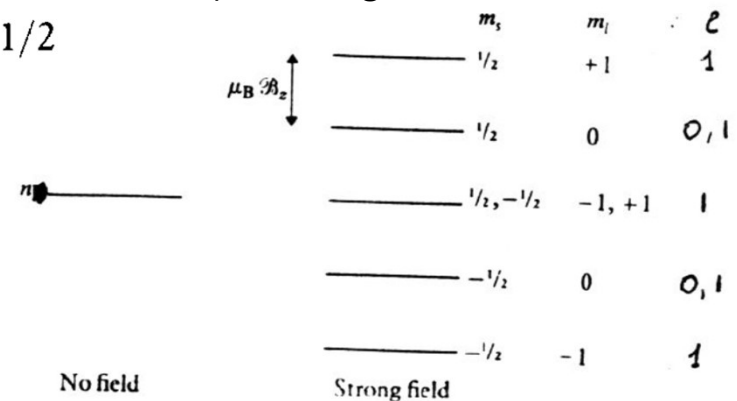
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} \right) \psi(\mathbf{r}) = \left[E - \frac{\mu_B \mathfrak{B}_z}{\hbar} (L_z + 2S_z) \right] \psi(\mathbf{r})$$

Le autofunzioni sono quelle standard dell'H ψ_{nlm,m_s} (autostati di L_z ed S_z) e l'energia mi da una correzione:

$$E = E_n + \mu_B \mathfrak{B}_z (m_l + 2m_s), \quad m_s = \pm 1/2$$

Il campo magnetico non rimuove la degenerazione in ℓ ma rimuove quella in m .

Per il caso $\ell=1$ (orbitali p) otteniamo che gli stati con $m_l=1$ ed $m_s=-1/2$ coincidono con $m_l=-1$ ed $m_s=1/2$



Atomi ad un e- in campo magnetico uniforme (effetto Zeeman)

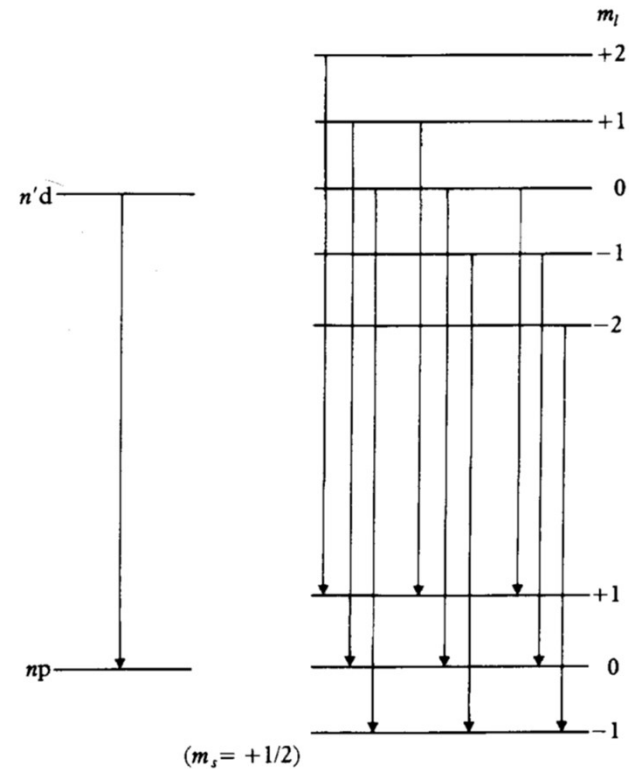
Le transizioni permesse sono $\Delta m_s = 0$ e $\Delta m_l = 0, \pm 1$

E quindi le transizioni tra n ed n' sono dei tripletti:

-Una ad energia invariata

-Una a energia cambiata di $\nu_L = \frac{\mu_B B_z}{h}$

Tripletto di Lorentz (Energia lineare con il campo)



5.7 The normal Zeeman effect. In a strong magnetic field nine transitions are possible between the split levels consistent with $\Delta m_l = 0$ or ± 1 and $\Delta m_s = 0$. Of these, there are only three different frequencies and the lines form a Lorentz triplet. The frequencies of transitions associated with $m_s = -\frac{1}{2}$ are the same as those for $m_s = +\frac{1}{2}$.

Effetto Zeeman in Campi deboli (spin orbita è rilevante):

-Effetto Zeeman anomalo (anche se è il più comunemente osservato!)

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} + \xi(r)\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$$

Le autofunzioni sono degli orbitali «diagonali» sono autostati di L^2 , S^2 , J^2 e J_z e il termine di int. è:

$$H' = \frac{\mu_B}{\hbar} (\mathbf{L}_z + 2\mathbf{S}_z)\mathcal{B}_z = \frac{\mu_B}{\hbar} (\mathcal{J}_z + \mathbf{S}_z)\mathcal{B}_z \quad \rightarrow \quad \Psi_{ls}^{jm_j} = \sum_{m_l, m_s} \langle l m_l m_s | j m_j \rangle Y_{lm_l}(\theta, \phi) \chi_{s, m_s}$$

Che mi da autovalori:

$$\Delta E_{m_j} = g\mu_B \mathcal{B}_z m_j \quad \text{con} \quad g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (\text{Fattore di Landé})$$

Correzione dovuta al campo B

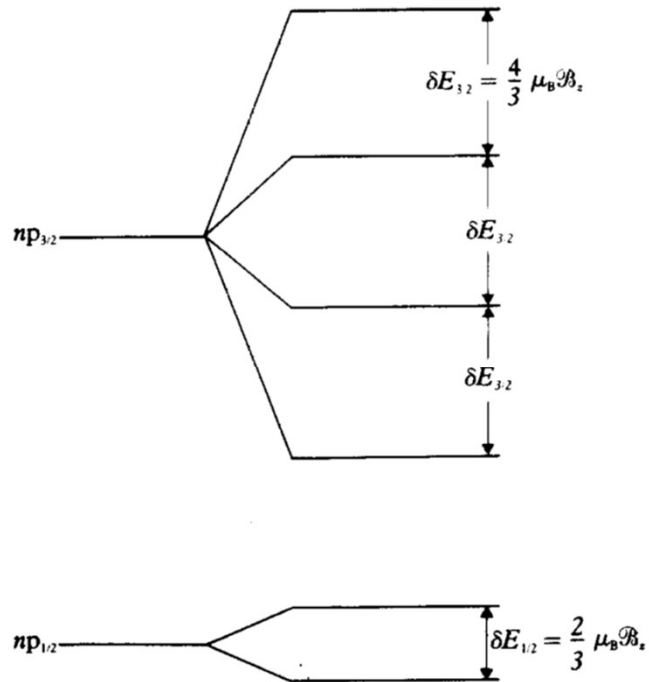
$$\begin{aligned} \Delta E_{m_j} &= \frac{2l+2}{2l+1} \mu_B \mathcal{B}_z m_j, & j &= l + 1/2 \\ &= \frac{2l}{2l+1} \mu_B \mathcal{B}_z m_j, & j &= l - 1/2 \end{aligned}$$

Correzione totale

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

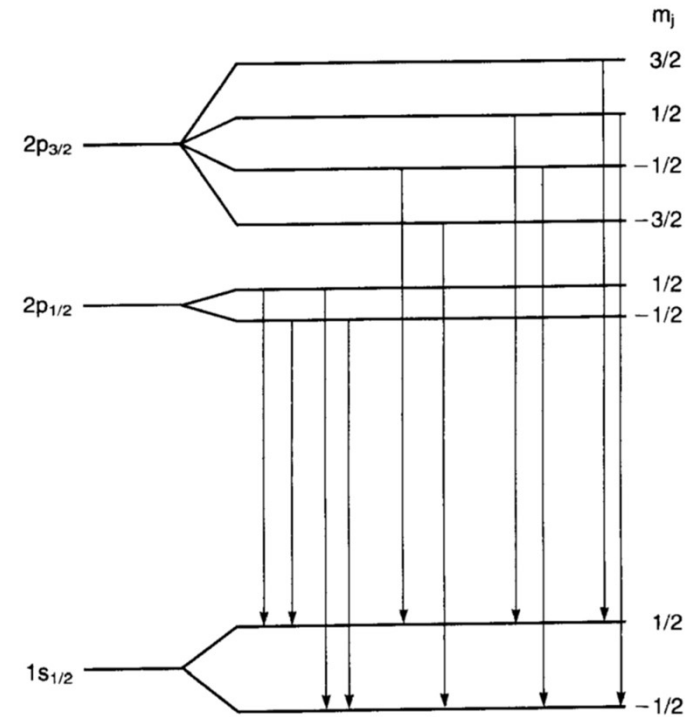
↓ Atomo no spin orbita ↓ Correzioni Spin orbita ↓ Correzioni dovute al campo magnetico (Effetto Zeeman anomalo)

Splitting associato a campi deboli (Spin orbit > Magnetic field)



5.10 Splitting of $np_{3/2}$ and $np_{1/2}$ levels of atomic hydrogen in a weak magnetic field.

Trnsizioni ottiche

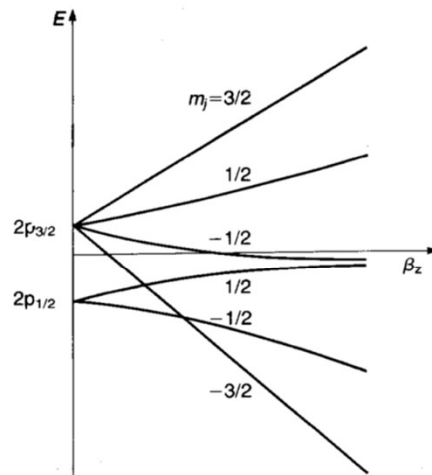
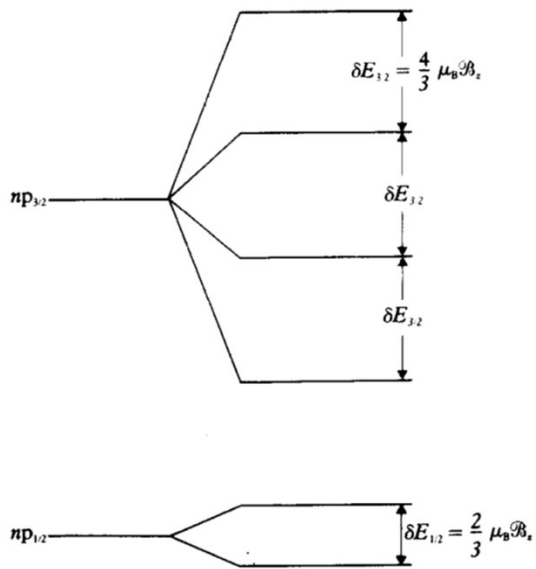


5.11 In electric dipole transitions between the $n=2$ and $n=1$ levels of hydrogen, in a weak magnetic field, four lines result from the $2p_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$ transitions and six lines from the $2p_{1/2} \rightarrow 1s_{1/2}$ transitions.

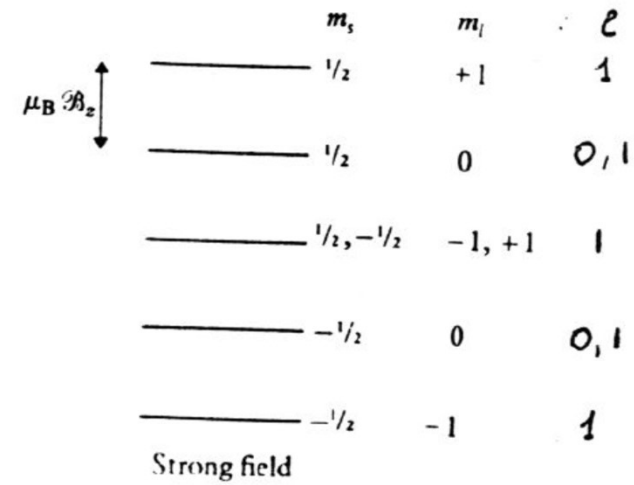
Campi deboli (Zeeman Anomalo)



Campi Forti (Zeeman Standard)



m_l	m_s	$m_l + m_s$
1	1/2	3/2
0	1/2	1/2
-1	1/2	-1/2
1	-1/2	1/2
0	-1/2	-1/2
-1	-1/2	-3/2



5.10 Splitting of $np_{3/2}$ and $np_{1/2}$ levels of atomic hydrogen in a weak magnetic field.

Effetto Stark (rimozione della degenerazione per applicazione di un campo E)

Termine perturbativo: $H' = e \mathcal{E} z$

Questo mi da una perturbazione che è:

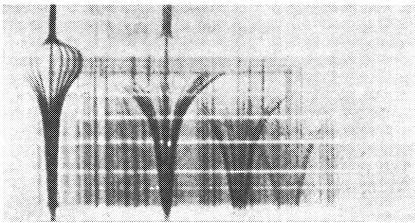


Fig. 15.2. Splitting of the hydrogen atom lines in an electric field. The strength of the field varies along the light source, the image of which is shown after passage through a spectrograph slit. The field is 10^5 V/cm in the region of smaller splitting near the bottom of the figure and rises to a value of $1.14 \cdot 10^6$ V/cm in the region of the greatest splitting. From K. H. Hellwege, *Einführung in die Physik der Atome*, Heidelberger Taschenbücher, Vol. 2, 4th ed. (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1974) Fig. 45

