

Atomi in campi elettrici e magnetici

L'interazione di atomi con un campo vettoriale (elettrico, magnetico, elettromagnetico) è tipicamente descritto dalla teoria delle perturbazioni. Si assume infatti che l'introduzione del campo rappresenti solo una piccola perturbazione del sistema iniziale, in grado di modificare lievemente funzioni d'onda, livelli energetici ed, in alcuni casi, rimuovere la degenerazione di questi ultimi.

In questo documento rivediamo brevemente la teoria delle perturbazioni al primo ordine (compresa quella relativa agli stati degeneri), sia nel caso statico che in quello dipendente dal tempo.

Cosa è importante ricordare...

1. TEORIA DELLE PERTURBAZIONI INDIPENDENTI DAL TEMPO - CASO NON DEGENERE:

Sia un sistema descritto dall'Hamiltoniana

$$H = H_0 + H' \quad (1)$$

dove H_0 è l'Hamiltoniana del sistema imperturbato e H' è la perturbazione.

L' n -esimo autostato ed autovalore saranno rispettivamente descritti dalle relazioni:

$$\begin{aligned} \psi_n &= \psi_n^0 + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)} + \dots \\ E_n &= E_n^0 + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

dove ψ_n^0 e E_n^0 sono le autofunzioni e le energie degli stati imperturbati (supponiamo in questo caso che lo stato ψ_n^0 non sia degenero), $\psi_n^{(1)}$ e $E_n^{(1)}$ rappresentano le correzioni al primo ordine [quelle a cui di solito siamo interessati], $\psi_n^{(2)}$ e $E_n^{(2)}$ le correzioni al secondo ordine ecc...

Per autofunzioni dello stato imperturbato ψ_n^0 normalizzate la correzione al primo ordine vale

$$\begin{aligned} E_n^{(1)} &= \langle \psi_n^0 | H' | \psi_n^0 \rangle \\ \psi_n^{(1)} &= \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^0 | H' | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^0 \end{aligned} \quad (3)$$

(N.B. $E_n^0 \neq E_m^0$ se $n \neq m$ solo se i livelli non sono degeneri. In caso contrario si consideri il punto 2)

2. TEORIA DELLE PERTURBAZIONI INDIPENDENTI DAL TEMPO - CASO DEGENERE:

Anche in questo caso il sistema descritto dall'Hamiltoniana 1, ma supponiamo che il livello imperturbato E_n^0 sia degenere, ossia che esistano diversi stati $\psi_{n1}^0 \dots \psi_{nM}^0$ tali che $E_{n1}^0 = E_{n2}^0 = \dots = E_{nM}^0 = E_n^0$.

In questo caso si procede scrivendo la matrice di perturbazione

$$W = \begin{pmatrix} W_{aa} & W_{ab} & \dots \\ W_{ba} & W_{bb} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad (4)$$

dove $W_{ij} = \langle \psi_i^0 | H' | \psi_j^0 \rangle$ e ψ_i^0 e ψ_j^0 sono stati imperturbati degeneri con medesimo autovalore E_0 .

Per trovare le correzioni ai livelli energetici è sufficiente diagonalizzare la matrice W , ovvero risolvere l'equazione $\det [W - \gamma \mathbf{I}] = 0$ rispetto a γ (dove \mathbf{I} è la matrice identità). I valori di γ rappresentano le correzioni all'energia al primo ordine. Si possono verificare tre diverse condizioni:

- Se si ottiene un unico valore di γ , la perturbazione provoca un "semplice" *shift del livello energetico degenere*.
- Se si ottengono valori di γ tutti diversi tra loro (γ_i con $i = 1 \dots N$ dove N è il numero di stati degeneri del livello E_n^0), i nuovi livelli energetici saranno $E_n^0 + \gamma_i$. In questo caso la *degenerazione è rimossa*.
- Se solo alcuni valori di γ sono uguali, la *degenerazione è parzialmente rimossa*.

3. TEORIA DELLE PERTURBAZIONI DIPENDENTI DAL TEM-

PO Fino ad ora abbiamo considerato potenziali (e perturbazioni) indipendenti dal tempo. Tuttavia nella trattazione di transizioni tra livelli energetici risulta particolarmente importante introdurre potenziali dipendenti dal tempo.

Consideriamo il caso più semplice, in cui abbiamo solo due possibili stati imperturbati ψ_a e ψ_b con relativi livelli energetici E_a ed E_b . Ogni stato può essere espresso come combinazione lineare dei due stati

$$\psi(0) = c_a \psi_a + c_b \psi_b. \quad (5)$$

In assenza di perturbazioni esterne l'evoluzione temporale sarà

$$\psi(t) = c_a \psi_a e^{-i \frac{E_a}{\hbar} t} + c_b \psi_b e^{-i \frac{E_b}{\hbar} t} \quad (6)$$

con $|c_a|^2 + |c_b|^2 = 1$.

Dal momento che ψ_a e ψ_b costituiscono una base, lo stato perturbato da un potenziale dipendente dal tempo potrà essere espresso ancora una volta come una combinazione lineare degli stati imperturbati ψ_a e ψ_b , ma introducendo una dipendenza temporale nei coefficienti c_a e c_b . Lo scopo di questa teoria delle perturbazioni è quindi la determinazione della dipendenza temporale di questi coefficienti.

Supponiamo di considerare la transizione tra lo stato ψ_a e ψ_b : a $t = 0$ abbiamo $\psi(t) = \psi_a$, quindi $c_a(0) = 1$ e $c_b(0) = 0$. Si ottiene così dall'ordine zero $c_a^{(0)}(t) = 1$ e $c_b^{(0)}(t) = 0$ e al primo ordine

$$\begin{aligned} c_a^{(1)}(t) &= 1 \\ c_b^{(1)}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \langle \psi_b | H' | \psi_a \rangle e^{i\frac{E_b - E_a}{\hbar} t'} dt' \end{aligned} \quad (7)$$

(si noti che i termini $c_i^{(1)}$ contengono già anche il termine all'ordine zero).

La probabilità che al tempo t sia avvenuta la transizione allo stato ψ_b è $P_{a \rightarrow b}(t) = |c_b(t)|^2$.

L'elemento di matrice $\langle \psi_b | H' | \psi_a \rangle$ è un fattore determinante per capire se la transizione possa avvenire o meno. Infatti, se $\langle \psi_b | H' | \psi_a \rangle = 0$ la transizione è proibita, almeno al primo ordine (*regole di selezione*).

Esercizi

ES. 1

Il positronio è simile all'atomo di idrogeno, ma con un positrone al posto del protone. Il positrone ha massa m_e (come l'elettrone), la stessa carica del protone e spin $1/2$. Nel limite non relativistico, i livelli energetici e le autofunzioni sono le stesse dell'idrogeno (a parte un fattore di scala)

- Scrivere l'autofunzione per il positronio nello stato fondamentale in coordinate sferiche (usare il raggio di Bohr a_0 come parametro).
- Nello stato s del positronio si ha un'interazione iperfine di contatto

$$H_{INT} = -\frac{8\pi}{3} \boldsymbol{\mu}_e \cdot \boldsymbol{\mu}_p \delta(\mathbf{r}), \quad (8)$$

dove $\boldsymbol{\mu} = g \frac{q}{2mc} \cdot \mathbf{S}$ (con q carica della particella e $g = 2$).

Usare la teoria delle perturbazioni al primo ordine per calcolare la differenza di energia tra lo stato di singoletto e quello di tripletto (sempre nello stato fondamentale).

Soluzione

- L'autofunzione dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno è $\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$. Il raggio a (corrispondente ad a_0 , ma per il positronio), è $a = \frac{m_e}{m_r} a_0$, dove m_r è la massa ridotta del sistema elettrone-positrone ($m_e = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} = \frac{m_e}{2}$).
Si ottiene $a = 2a_0$, da cui

$$\psi_{100}^{(P)} = \frac{1}{\sqrt{\pi(2a_0)^3}} e^{-r/2a_0} \quad (9)$$

- La somma degli spin delle due particelle da due risultati possibili:

$$\mathbf{s}_e + \mathbf{s}_p = \frac{1}{2} \oplus \frac{1}{2} = \begin{cases} 1 \text{ (tripletto)} \\ 0 \text{ (singoletto)} \end{cases} \quad (10)$$

Gli stati di singoletto e tripletto sono degeneri (l'Hamiltoniana imperturbata non dipende dallo spin), quindi calcolo gli elementi della matrice di perturbazione (i suoi autovalori rappresentano gli shift in energia dei vari livelli).

Gli elementi di matrice sono

$$\left\langle \psi_{100}^{(P)} \chi_{S'} \left| H_{INT} \right| \psi_{100}^{(P)} \chi_S \right\rangle = \langle 100S'S'_z | H_{INT} | 100SS_z \rangle, \quad (11)$$

dove S si riferisce allo spin totale.

$H_{INT} = \frac{8\pi g^2 e^2}{6mc} \mathbf{s}_e \cdot \mathbf{s}_p \delta(\mathbf{r})$ e, analogamente a quanto fatto per l'accoppiamento spin-orbita, posso scrivere

$$\begin{aligned} \langle S' S'_z | \mathbf{s}_e \cdot \mathbf{s}_p | S S_z \rangle &= \frac{1}{2} \langle S' S'_z | \mathbf{S}^2 - \mathbf{s}_e^2 - \mathbf{s}_p^2 | S S_z \rangle \\ &= \hbar^2 \left[\frac{S(S+1)}{2} - \frac{3}{4} \right] \delta_{SS'} \delta_{S_z S'_z} \end{aligned} \quad (12)$$

Gli elementi della matrice di perturbazione sono dati da $\Delta E_{SS_z} = \frac{1}{3} \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 \frac{e^2}{a_0} \left[\frac{S(S+1)}{2} - \frac{3}{4} \right] \delta_{SS'} \delta_{S_z S'_z}$. Le δ finali indicano che la matrice è già diagonale:

$$\begin{pmatrix} \Delta E_S & 0 \\ 0 & \Delta E_T \end{pmatrix}, \quad (13)$$

dove ΔE_S è la correzione allo stato di singoletto mentre ΔE_T si riferisce al tripletto.

La differenza richiesta è $\Delta E_T - \Delta E_S = \frac{1}{3} \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 \frac{e^2}{a_0}$

ES. 2

Un oscillatore istropo 2D è descritto dall'Hamiltoniana

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + \frac{1}{2} k (x^2 + y^2) \quad (14)$$

- Trovare i livelli energetici e la relativa degenerazione.
- L'oscillatore è perturbato da un'interazione $H' = \lambda xy$, dove λ è una costante.
Trovare i nuovi livelli energetici (al primo ordine in λ).

Può essere utile l'integrale $\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-px^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{p^3}}$

Soluzione

- L'Hamiltoniana è separabile in due Hamiltoniane (identiche) che descrivono ognuna un oscillatore armonico unidimensionale (uno lungo l'asse x uno y). Possiamo quindi scrivere

$$\psi = \psi_x \cdot \psi_y \quad E = E_x + E_y.$$

A partire dai livelli energetici dell'oscillatore armonico 1D (noti) otteniamo che

$$E_N = (N + 1) \cdot \hbar\omega, \quad (15)$$

con $N = n_x + n_y$ e $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$. Fissato N , n_x può assumere tutti gli $N + 1$ valori da 0 a N (e in maniera corrispondente n_y da N a 0), quindi la degenerazione per il libello E_N è $N + 1$

- b) Il primo stato eccitato ($N = 1$) ha degenerazione 2 e gli autostati sono dati da $|\psi_0\psi_1\rangle = |01\rangle$ e $|\psi_1\psi_0\rangle = |10\rangle$. Calcolo gli elementi della matrice di perturbazione

$$\begin{pmatrix} \langle 10| H' |10\rangle & \langle 10| H' |01\rangle \\ \langle 01| H' |10\rangle & \langle 01| H' |01\rangle \end{pmatrix}. \quad (16)$$

Utilizzando gli autostati dell'oscillatore armonico ottengo

$$\begin{aligned} \langle 10| H' |10\rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \left[\left(\frac{m\omega}{\hbar\pi} \right)^{1/2} \right]^2 \left(\frac{2}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \right) \cdot \\ &\cdot 1 \left(e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}(x^2+y^2)} \right)^2 \cdot \lambda xy \cdot x^2 \left(e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}(x^2+y^2)} \right)^2 = 0 \end{aligned} \quad (17)$$

dal momento che sto integrando funzioni dispari su tutto lo spazio. Lo stesso vale per l'elemento $\langle 01| H' |01\rangle$.

Allo stesso modo calcolo gli elementi fuori diagonale e (utilizzando l'integrale suggerito) ottengo

$$\langle 10| H' |01\rangle = \langle 01| H' |10\rangle = \frac{1}{2} \lambda \sqrt{\frac{\hbar^2}{mk}} \quad (18)$$

Per ottenere i livelli energetici diagonalizzo la matrice di perturbazione e ottengo $\Delta E = \pm \frac{1}{2} \lambda \sqrt{\frac{\hbar^2}{mk}}$, quindi le nuove energie del sistema perturbato saranno

$$\begin{cases} E_1 &= 2\hbar\sqrt{\frac{k}{m}} + \frac{1}{2}\lambda\sqrt{\frac{\hbar^2}{mk}} \\ E_2 &= 2\hbar\sqrt{\frac{k}{m}} - \frac{1}{2}\lambda\sqrt{\frac{\hbar^2}{mk}}, \end{cases} \quad (19)$$

quindi la perturbazione rimuove la degenerazione.

ES. 3

Un atomo di idrogeno si trova in un campo elettrico $\mathcal{E}\hat{z}$ e un campo magnetico $B\hat{x}$. Gli effetti dei due campi sono paragonabili.

- Se l'atomo si trova nello stato $n = 2$, trovare quali elementi della matrice di perturbazione sono diversi da zero (al primo ordine).
- Ottenere gli shift in energia dovuti alla perturbazione (non è necessario calcolare esplicitamente il contributo della funzione d'onda radiale).

N.B.

- In entrambi i casi trascurare gli effetti relativistici e lo spin dell'elettrone*
- Il momento di dipolo magnetico vale $\boldsymbol{\mu} = \frac{e}{2mc}\mathbf{l}$, con \mathbf{l} momento angolare.*
- Vale la relazione*

$$(l_x \pm il_y) |l m\rangle = \hbar\sqrt{(l \mp m)(l \pm m + 1)} |l m \pm 1\rangle \quad (20)$$

Soluzione

- Hamiltoniana di perturbazione: $H' = -\boldsymbol{\mu} \cdot B\hat{x} + e\mathcal{E}\hat{z} = \frac{eB}{2mc}l_x + e\mathcal{E}z$
Lo stato $n = 2$ è 4 volte degenero e gli stati corrispondenti sono:

$$\begin{aligned} |200\rangle &= |R_{20}Y_{00}\rangle \\ |21-1\rangle &= |R_{21}Y_{1-1}\rangle \\ |210\rangle &= |R_{21}Y_{10}\rangle \\ |211\rangle &= |R_{21}Y_{11}\rangle \end{aligned} \quad (21)$$

• Contributo del campo magnetico

Definiamo

$$\begin{cases} L_+ = l_x + il_y \\ L_- = l_x - il_y. \end{cases} \quad (22)$$

Si ottiene $l_x = (L_+ + L_-)/2$ e, dalla relazione suggerita nel testo, vediamo che

$$\begin{aligned} l_x |00\rangle &= \frac{1}{2} (L_+ |00\rangle + L_- |00\rangle) = 0 \\ l_x |11\rangle &= \frac{\sqrt{2}}{2} \hbar |10\rangle \\ l_x |10\rangle &= \frac{\sqrt{2}}{2} \hbar (|11\rangle + |1-1\rangle) \\ l_x |1-1\rangle &= \frac{\sqrt{2}}{2} \hbar |10\rangle \end{aligned} \quad (23)$$

Definiamo $\beta = \frac{\sqrt{2}}{2}\hbar$ e vediamo che gli unici elementi di matrice non nulli sono:

$$\langle 10 | l_x | 11 \rangle = \langle 10 | l_x | 1 - 1 \rangle = \langle 11 | l_x | 10 \rangle = \langle 1 - 1 | l_x | 10 \rangle = \beta \quad (24)$$

N.B. In tutti questi casi il contributo radiale è lo stesso ($\int_0^{+\infty} |R_{21}|^2 r^2 dr$) e vale 1, dal momento che le funzioni radiali sono normalizzate.

- **Contributo del campo elettrico**

Sapendo che $z = r \cos(\theta)$, il generico elemento di matrice vale

$$\langle 2lm | e\mathcal{E}z | 2lm \rangle = e\mathcal{E} \int_0^{+\infty} R_{nl}^* R_{n'l'} r \cdot r^2 dr \int d\Omega \cos(\theta) \sin(\theta) Y_{lm} Y_{l'm'} \quad (25)$$

Notiamo che l'unica dipendenza delle armoniche sferiche dall'angolo ϕ è data dal termine $e^{im\phi}$, che fornisce l'integrale

$$\int_0^{2\pi} d\phi e^{i(m-m')\phi} = 2\pi \delta_{mm'}. \quad (26)$$

Le uniche coppie di autofunzioni che danno contributo non nullo sono:

$|00\rangle$ e $|00\rangle$ $|11\rangle$ e $|11\rangle$ $|10\rangle$ e $|10\rangle$ $|1-1\rangle$ e $|1-1\rangle$ $|10\rangle$ e $|00\rangle$.

Per queste coppie proseguiamo con l'integrazione in θ e notiamo che solo la coppia $|10\rangle$ e $|00\rangle$ fornisce un contributo non nullo e in particolare

$$\langle 200 | e\mathcal{E}\hat{z} | 210 \rangle = \langle 210 | e\mathcal{E}\hat{z} | 200 \rangle = \mathcal{R} \frac{e\mathcal{E}}{3} \equiv \alpha \quad (27)$$

(dove $\mathcal{R} = \int_0^{+\infty} R_{21} R_{20} r^r r dr$)

b) Gli shift in energia si ottengono diagonalizzando la matrice di perturbazione, ovvero calcolando il determinante di

$$\begin{pmatrix} -\Delta E & 0 & \alpha & 0 \\ 0 & -\Delta E & \beta & 0 \\ \alpha & \beta & -\Delta E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & -\Delta E \end{pmatrix}, \quad (28)$$

da cui otteniamo

$$\begin{cases} \Delta E = 0 \text{ (2v degenera)} \\ \Delta E = \sqrt{2\beta^2 + \alpha^2} \\ \Delta E = -\sqrt{2\beta^2 + \alpha^2} \end{cases} \text{ con } \alpha = \mathcal{R} \frac{e\mathcal{E}}{3} \text{ e } \beta = \frac{\sqrt{2}}{2}\hbar \quad (29)$$

ES. 4

Si consideri una particella di carica q e massa m , in moto armonico lungo l'asse x con costante elastica k . Un campo elettrico $\mathcal{E}(t)$ lungo la direzione x si "accende" al tempo $t = 0$, in modo tale che il sistema sia perturbato dall'interazione

$$H'(t) = -qx\mathcal{E}(t) \quad (30)$$

dove $\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$ con \mathcal{E}_0 e τ costanti.

Se l'oscillatore si trova nello stato fondamentale per $t \leq 0$, si trovi la probabilità che l'oscillatore si trovi in uno stato eccitato a $t \rightarrow \infty$.

Soluzione

Osserviamo che:

1. La perturbazione introdotta dal campo elettrico dipende dal tempo, quindi la probabilità richiesta deve essere calcolata con la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo ed, in particolare, per ogni stato eccitato j sarà data dalla relazione

$$\begin{aligned} P_{0 \rightarrow j}(t \rightarrow \infty) &= \left| \frac{1}{i\hbar} \int_0^{+\infty} \langle \psi_j | -q\mathcal{E}(t)x | \psi_0 \rangle e^{i\frac{E_j - E_0}{\hbar}t} dt \right|^2 \\ &= \left| \frac{1}{i\hbar} \int_0^{+\infty} \langle \psi_j | x | \psi_0 \rangle (-q\mathcal{E}(t)) e^{i\frac{E_j - E_0}{\hbar}t} dt \right|^2 \end{aligned} \quad (31)$$

2. Le autofunzioni dell'oscillatore armonico sono ortonormali, quindi $\langle \psi_j | \psi_i \rangle = \delta_{ij}$.
3. $x | \psi_0 \rangle \propto | \psi_1 \rangle$, quindi $\langle \psi_j | x | \psi_0 \rangle \propto \langle \psi_j | \psi_1 \rangle$ che, per quanto osservato al punto 2, è diverso da zero solo se $j = 1$. Quindi c'è un'unica transizione possibile: dallo stato fondamentale al primo stato eccitato.

Calcoliamo quindi

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | x | \psi_0 \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(2\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) \cdot x e^{-\frac{m\omega}{\hbar}x^2} dx \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}, \end{aligned} \quad (32)$$

dove $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$.

Sapendo che $E_j - E_0 = E_1 - E_0 = \hbar\omega$ e inserendo il risultato 32 nell'equazione

31, ricaviamo la probabilità

$$\begin{aligned}
 P_{0 \rightarrow 1}(t \rightarrow \infty) &= \left| \frac{iq\mathcal{E}_0}{\sqrt{2\hbar m\omega}} \int_0^{+\infty} e^{(-\frac{1}{\tau} + i\omega)t} dt \right|^2 \\
 &= \frac{q^2 \mathcal{E}_0^2}{2\hbar m\omega} \cdot \frac{\tau^2}{1 + \tau^2 \omega^2}
 \end{aligned} \tag{33}$$

ES. 5

Effetto Zeeman

Si consideri un atomo di idrogeno in un campo magnetico uniforme \mathbf{B}_{ex} orientato lungo l'asse z e sia questo campo esterno debole rispetto a quello dell'atomo stesso. Sapendo che l'Hamiltoniana di interazione è

$$H' = \frac{e}{2m} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B}_{\text{ex}}. \tag{34}$$

si calcoli l'effetto sui livelli energetici introdotto dal campo magnetico esterno, in particolare

- a) si usi la teoria delle perturbazioni per determinare le variazioni all'energia dello stato fondamentale;
- b) analogamente al punto **a** si determinino le variazioni agli stati $|n, l, j, m_j\rangle = |2, 1, \frac{3}{2}, j_z\rangle$.
[Può essere utile l'uso dei coefficienti di Clebsch Gordan]
- c) si studi il caso generale (cioè per generici valori di n, l, j).
[Sebbene le osservazioni fatte nei punti precedenti possano tornare utili, in questo caso è complicato procedere come nei punti **a** e **b**. Si proceda piuttosto riscrivendo l'Hamiltoniana di interazione, sapendo che:
 - la media temporale di \mathbf{S} può essere scritta $\langle \mathbf{S} \rangle = \frac{\mathbf{J} \cdot \mathbf{S}}{J^2} \langle \mathbf{J} \rangle$
 - $\mathbf{L} = \mathbf{J} - \mathbf{S} \Rightarrow L^2 = J^2 + S^2 - 2\mathbf{J} \cdot \mathbf{S}$
- d) si usi il punto **c** per verificare i risultati dei punti **a** e **b**.

Soluzione

Partiamo da un paio di osservazioni generali:

- Dal momento che il campo magnetico “interno” è molto più intenso di quello esterno \mathbf{B}_{ex} , l'Hamiltoniana imperturbata comprende anche l'interazione spin-orbita e di conseguenza gli stati imperturbati sono identificati dai numeri quantici n, l, j, m_j , degeneri su m_j .

- Dato che il campo magnetico esterno è orientato lungo z , la matrice di perturbazione può essere riscritta come $H' = \frac{e}{2m} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B}_{\text{ex}} = \frac{e}{2m} (L_z + 2S_z)$.
- a) Il livello energetico dello stato fondamentale in assenza di campo esterno $E_{nlj}^{(0)} = E_{10\frac{1}{2}}^{(0)}$ è due volte degenere ($m_j = \pm\frac{1}{2}$), pertanto dobbiamo utilizzare la teoria delle perturbazioni degeneri e trovare gli autovalori della matrice di perturbazione, composta dagli elementi $\langle n, l, j, m_j' | L_z + 2S_z | n, l, j, m_j \rangle$ per gli stati $|n, l, j, m_j\rangle = |1, 0, \frac{1}{2}, m_j\rangle$.

Notiamo che, poichè $l = 0$, $|n, l, j, m_j\rangle = |n, l, s, m_s\rangle$ (infatti $j = s = \frac{1}{2}$ e $m_j = m_s = \pm\frac{1}{2}$). In questa base gli operatori L_z ed S_z (e di conseguenza H') sono diagonali e quindi gli elementi della matrice di perturbazione diventano

$$\begin{aligned} \left\langle 1, 0, \frac{1}{2}, m_s | L_z | 1, 0, \frac{1}{2}, m_s \right\rangle &= 0 \\ \left\langle 1, 0, \frac{1}{2}, m_s | 2S_z | 1, 0, \frac{1}{2}, m_s \right\rangle &= \pm 2m_s = \pm 2m_j = \pm 1 \cdot \hbar, \end{aligned} \quad (35)$$

cioè la matrice di perturbazione può essere scritta come $\hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$. Dal momento che la matrice è diagonale, gli autovalori, e quindi nel nostro caso le perturbazioni al primo ordine, sono gli elementi diagonali. Si conclude che in questo caso si ha una rimozione della degenerazione su m_j , dovuto ad uno splitting del livello energetico $E_{10\frac{1}{2}}^{(0)}$ in $E_{10\frac{1}{2}}^{(0)} \pm \frac{e\hbar}{2m} B_{\text{ex}}$ ($E_{10\frac{1}{2}}^{(0)} \pm \mu_B B_{\text{ex}}$, dove μ_B è detto *magnetone di Bohr*).

- b) Analogamente al caso precedente gli stati $|n, l, j, m_j\rangle = |2, 1, \frac{3}{2}, m_j\rangle$ sono degeneri in m_j e la correzione al primo ordine dei livelli energetici è data dagli autovalori della matrice di perturbazione. Dal momento che l'Hamiltoniana H' contiene solo gli operatori L_z ed S_z può risultare utile riscrivere gli stati degeneri come combinazione lineare degli autostati $|n, l, m_l, m_s\rangle$ attraverso l'utilizzo dei coefficienti di Clebsch-Gordan,

ottenendo:

$$\begin{aligned}
\left| 2, 1, \overbrace{\frac{3}{2}}^j, \overbrace{\frac{3}{2}}^{m_j} \right\rangle &= \left| 2, 1, \overbrace{1}^{m_l}, \overbrace{\frac{1}{2}}^{m_s} \right\rangle \\
\left| 2, 1, \overbrace{\frac{3}{2}}^j, \overbrace{\frac{1}{2}}^{m_j} \right\rangle &= \sqrt{\frac{1}{3}} \left| 2, 1, \overbrace{1}^{m_l}, \overbrace{-\frac{1}{2}}^{m_s} \right\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} \left| 2, 1, \overbrace{0}^{m_l}, \overbrace{\frac{1}{2}}^{m_s} \right\rangle \\
\left| 2, 1, \overbrace{\frac{3}{2}}^j, \overbrace{-\frac{1}{2}}^{m_j} \right\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} \left| 2, 1, \overbrace{0}^{m_l}, \overbrace{-\frac{1}{2}}^{m_s} \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} \left| 2, 1, \overbrace{-1}^{m_l}, \overbrace{\frac{1}{2}}^{m_s} \right\rangle \\
\left| 2, 1, \overbrace{\frac{3}{2}}^j, \overbrace{-\frac{3}{2}}^{m_j} \right\rangle &= \left| 2, 1, \overbrace{-1}^{m_l}, \overbrace{-\frac{1}{2}}^{m_s} \right\rangle.
\end{aligned} \tag{36}$$

Anche in questo caso la matrice di perturbazione data dagli elementi

$$\begin{aligned}
&\left\langle 2, 1, \overbrace{\frac{3}{2}}^j, m'_j \left| H' \right| 2, 1, \overbrace{\frac{3}{2}}^j, m_j \right\rangle = \\
&= \sum_{\substack{m_l = -l \dots l \\ m_s = -1/2, 1/2 \\ m_s + m_l = m_j}} \sum_{\substack{m'_l = -l \dots l \\ m'_s = -1/2, 1/2 \\ m'_s + m'_l = m'_j}} \langle 2, 1, m'_l, m'_s \left| H' \right| 2, 1, m_l, m_s \rangle.
\end{aligned} \tag{37}$$

Si verifica facilmente che la matrice è diagonale, con autovalori $2\hbar$, $\frac{2}{3}\hbar$, $-\frac{2}{3}\hbar$, $-2\hbar$. La presenza del campo magnetico esterno rimuove completamente la degenerazione e i nuovi livelli energetici sono $E_{2,1,\frac{3}{2}}^{(0)} \pm 2\mu_B B_{ex}$ e $E_{2,1,\frac{3}{2}}^{(0)} \pm \frac{2}{3}\mu_B B_{ex}$.

- c) Come visto nel punto precedente la matrice di perturbazione è diagonale nella base $|n, l, j, m_j\rangle$, cioè $\langle n, l, j, m'_j \left| H' \right| n, l, j, m_j \rangle = 0$ per $m_j \neq m'_j$. Quindi le correzioni al primo ordine saranno date unicamente dai termini $\langle n, l, j, m_j \left| H' \right| n, l, j, m_j \rangle = \langle H' \rangle$.

Sapendo che $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$ riscriviamo gli elementi di matrice come

$$\begin{aligned}
\langle H' \rangle &= \frac{e}{2m} \mathbf{B}_{\text{ex}} (\langle \mathbf{J} \rangle + \langle \mathbf{S} \rangle) \\
&= \frac{e}{2m} \mathbf{B}_{\text{ex}} \left(\langle \mathbf{J} \rangle + \frac{\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}}{J^2} \langle \hat{J} \rangle \right) \\
&= \frac{e}{2m} \mathbf{B}_{\text{ex}} \left(1 + \frac{1}{2J^2} (J^2 + S^2 - L^2) \right) \langle \mathbf{J} \rangle \\
&= \frac{e}{2m} \underbrace{\left[1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \right]}_{g_J} \underbrace{\mathbf{B}_{\text{ex}} \langle \mathbf{J} \rangle}_{B_{\text{ex}} \langle \mathbf{J}_z \rangle} \\
&= \mu_B g_J B_{\text{ex}} m_j,
\end{aligned} \tag{38}$$

(dove nei vari passaggi sono stati utilizzati i suggerimenti proposti dall'esercizio). Anche nel caso generale la degenerazione è rimossa, dal momento che i livelli perturbati dipendono linearmente da m_j ($E_{nl,j}^{(0)} + \mu_B g_J B_{\text{ex}} m_j$).

- d) Per il caso $n = 1, l = 0, j = \frac{1}{2}$ si ottiene $g_J = 2, m_j = \pm \frac{1}{2}$ e quindi correzioni al primo ordine pari a $\pm \mu_B B_{\text{ex}}$, in accordo con quanto ottenuto nel punto **a**.

Per il caso $n = 2, l = 1, j = \frac{3}{2}, g_J = \frac{4}{3}$ e $m_j = \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}$, da cui otteniamo i seguenti valori di correzione dei livelli energetici: $\pm \frac{2}{3} \mu_B B_{\text{ex}}$ e $\pm 2 \mu_B B_{\text{ex}}$, sempre in accordo con quanto ottenuto nel punto **b**.