

Cap 4 Atomi idrogenoidi

C. Altucci, C. de Lisio, A. Porzio, S. Solimeno, A. Tagliacozzo
Dip di Scienze Fisiche, Univ. "Federico II", Napoli

April 13, 2012

(Chapter head:)Atomi idrogenoidi

1 Orbitali atomici

1.1 Moto relativistico di un elettrone

Exercise 1 *Il moto dell'elettrone che orbita attorno ad un nucleo di carica Z si può descrivere o nel sistema di riferimento proprio $K_P(t)$, o in quello di laboratorio K_L . Al tempo τ/c che vede scorrere un osservatore solidale con $K_P(t)$ si dà il nome di tempo proprio. L'elettrone, che si muove nel potenziale Coulombiano*

$$\mathcal{V}_N = -\frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{\alpha\hbar c Z}{r}$$

con

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} = \frac{1}{137.035989}, \quad (1)$$

costante di struttura fine, è descritto dalla Lagrangiana relativistica

$$L = -\frac{1}{2} \left[\dot{t}^2 - \frac{1}{c^2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\phi}^2) \right] + \frac{\mathcal{V}_N}{m_e c^2} \dot{t},$$

dove si è indicato con un punto le derivate rispetto al tempo proprio τ (v. ??) e con r, ϕ le coordinate polari nel piano dell'orbita descritta. Ricavare l'orbita descritta da un elettrone utilizzando questa Lagrangiana

Soluzione: Dalle equazioni del moto

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\tau} \frac{\partial}{\partial \dot{r}} L - \frac{\partial}{\partial r} L &= 0, \\ \frac{d}{d\tau} \frac{\partial}{\partial \dot{\phi}} L - \frac{\partial}{\partial \phi} L &= 0, \\ \frac{d}{d\tau} \frac{\partial}{\partial \dot{t}} L - \frac{\partial}{\partial t} L &= 0, \end{aligned}$$

discende che:

$$\begin{aligned}\frac{d}{d\tau}\dot{r} - r\dot{\phi}^2 + \frac{\mathcal{V}_N}{m_e r}\dot{t} &= 0, \\ \frac{d}{d\tau}r^2\dot{\phi} &= 0, \\ \frac{d}{d\tau}\left(-\frac{\mathcal{V}_N}{m_e c^2} + \dot{t}\right) &= 0,\end{aligned}$$

Questo sistema è caratterizzato dai due *integrali del moto*:

$$\begin{aligned}m_e r^2 \dot{\phi} &= \hbar k, \\ -\frac{\mathcal{V}_N}{m_e c^2} + \dot{t} &= A,\end{aligned}\tag{2}$$

Pertanto utilizzando la trasformazione

$$\frac{d}{d\tau} = \frac{\hbar k}{m_e} \frac{1}{r^2} \frac{d}{d\phi}$$

e sostituendo r con $u = 1/r$ si ottiene

$$\frac{d^2}{d\phi^2}u + \left(1 - \left(\frac{Z\alpha}{k}\right)^2\right)u = \frac{1}{a(1-\epsilon^2)},$$

con

$$\frac{1}{a(1-\epsilon^2)} = \left(\frac{m_e}{\hbar k}\right)^2 \frac{\mathcal{V}_N}{m_e u} A.$$

Integrando si ottiene

$$\frac{1}{r} = \frac{1 + \epsilon \cos\left(\phi \sqrt{1 - \left(\frac{Z\alpha}{k}\right)^2}\right)}{a(1-\epsilon^2)},\tag{3}$$

Si vede quindi che l'elettrone descrive un *moto a rosetta* (v. Fig. ??), con orbite ellittiche di eccentricità ϵ ed asse maggiore a ruotante. Per una rotazione completa dell'elettrone attorno al nucleo, corrispondente ad un incremento di ϕ pari a 2π , l'asse maggiore ruota dell'angolo

1.2 Funzioni d'onda

Exercise 2 Le funzioni d'onda di un atomo idrogenoide sono date dal prodotto

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$$

dell'armonica sferica $Y_{lm}(\theta, \phi)$ ($\int Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) d\Omega = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$) per la parte radiale

$$R_{nl}(r) = \left[\left(\frac{2Z}{n} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right] e^{-\rho/2} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

dove

$$\rho = \frac{2Z}{n} r$$

I polinomi associati di Laguerre si possono ottenere dalla funzione generatrice

$$U_p(\rho, s) = \frac{(-s)^p e^{-\rho s/(1-s)}}{(1-s)^{p+1}} = \sum_{q=p}^{\infty} \frac{L_q^p(\rho)}{q!} s^q$$

Rappresentare $R_{nl}(r)$ mediante la funzione generatrice U dei polinomi di Laguerre

Soluzione: Poiché

$$L_q^p(\rho) = \left. \frac{\partial^q}{\partial s^q} U_p(\rho, s) \right|_{s=0}$$

si ha

$$R_{nl}(r) = \left[\left(\frac{2Z}{n} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{\frac{1}{2}} \rho^l \left. \frac{\partial^{n+l}}{\partial s^{n+l}} \exp\left(-\rho \frac{1+s}{2(1-s)}\right) \frac{(-s)^{2l+1}}{(1-s)^{2l+2}} \right|_{s=0}$$

Exercise 3 Mostrare che per $l = n-1, n-2$ la funzione radiale $R_{nl}(r)$ si riduce a

$$\begin{aligned} R_{n,n-1}(r) &= \left(\frac{2Z}{n} \right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{2n(2n-1)!}} e^{-\rho/2} \rho^{n-1} \\ R_{n,n-2}(r) &= \left(\frac{2Z}{n} \right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{2n(2n-2)!}} e^{-\rho/2} \rho^{n-2} (-2+2n-\rho) \end{aligned}$$

con $\rho = \frac{2Z}{n} r$.

Exercise 4 Provare la seguente relazione per la parte radiale R_{nl} delle funzioni d'onda

$$\frac{d}{d\rho} R_{nl} = \left(\frac{n+l}{\rho} - \frac{1}{2} \right) R_{nl} - \frac{n+2l+1}{\rho} R_{n-1,l}$$

1.3 Elementi di matrice

Exercise 5 Tenendo conto delle espressioni di $R_{n,n-1}(r)$ e $R_{n,n-2}(r)$ dimostrare che

$$\begin{aligned}\langle n, n-1, m | r^s | n, n-1, m \rangle &= \frac{1}{2^{s+1} n^{s-1}} \frac{(2n+s)!}{(2n-1)!} \\ \langle n, n-2, m | r^s | n, n-2, m \rangle &= \frac{1}{2^{s+1} n^{s-1}} \\ &\quad \frac{4(n-1)^2 (2n+s-2)! - 4(n-1)(2n+s-1)! + (2n+s)!}{(2n-2)!}\end{aligned}$$

Exercise 6 Generalizzare le precedenti matrici provando che

$\langle nlm r nlm \rangle$	$\frac{n^2}{Z} \left(1 + \frac{1}{2} \left 1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right \right)$	(4)
$\langle nlm r^2 nlm \rangle$	$\frac{n^4}{Z^2} \left(1 + \frac{3}{2} \left 1 - \frac{l(l+1)-1/3}{n^2} \right \right)$	
$\langle nlm \frac{1}{r} nlm \rangle$	$\frac{Z}{n^2}$	
$\langle nlm \frac{1}{r^2} nlm \rangle$	$\frac{Z^2}{n^3(l+1/2)}$	
$\langle nlm \frac{1}{r^3} nlm \rangle$	$\frac{Z^3}{n^3} \frac{1}{l(l+1/2)(l+1)}$	

Exercise 7 Provare la seguente relazione tra gli elementi di matrice $\langle n, n-1, m | r^s | n, n-1, m \rangle$

$$\begin{aligned}&\frac{s+1}{n^2} \langle n, n-1, m | r^s | n, n-1, m \rangle \\ &= (2s+1) \langle n, n-1, m | r^{s-1} | n, n-1, m \rangle - \frac{s}{4} [(2n-1)^2 - s^2] \langle n, n-1, m | r^{s-2} | n, n-1, m \rangle\end{aligned}$$

per $s > -2l - 1$ ed estenderla ad un generico valore di l

$$\frac{s+1}{n^2} \langle nlm | r^s | nlm \rangle = (2s+1) \langle nlm | r^{s-1} | nlm \rangle - \frac{s}{4} [(2l+1)^2 - s^2] \langle nlm | r^{s-2} | nlm \rangle$$

Exercise 8 Provare la relazione

$$\int r^{s+2} \left(\frac{d}{dr} R_{nl} \right)^2 dr = \left(\frac{s(s+1)}{2} + l(l+1) \right) \langle r^{s-2} \rangle + 2 \langle r^{s-1} \rangle - \frac{1}{n^2} \langle r^s \rangle$$

Soluzione: Dall'equazione di Schrödinger radiale per l'atomo di idrogeno

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2}{r} - \frac{1}{n^2} \right) R_{nl} = 0$$

discende:

$$\begin{aligned}\int r^{s+2} \left(\frac{d}{dr} R_{nl} \right)^2 dr &= -(s+2) \int r^{s+1} R_{nl} \frac{d}{dr} R_{nl} dr - \int r^{s+2} R_{nl} \frac{d^2}{dr^2} R_{nl} dr \\ &= -(s+2) \int r^{s+1} R_{nl} \frac{d}{dr} R_{nl} dr + \int r^s R_{nl} \left(\frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{1}{r^2} l(l+1) + \frac{2}{r} - \frac{1}{n^2} \right) R_{nl} dr \\ &= -\frac{(s+2)}{2} \int r^{s+1} \frac{d}{dr} R_{nl}^2 dr + \int \left(r^{s+1} \frac{d}{dr} + r^s l(l+1) + 2r^{s+1} - \frac{1}{n^2} r^{s+2} \right) R_{nl}^2 dr \\ &= \int \left(\left(\frac{(s+2)(s+1)}{2} - (s+1) + l(l+1) \right) r^s + 2r^{s+1} - \frac{1}{n^2} r^{s+2} \right) R_{nl}^2 dr\end{aligned}$$

$R_{10}(r) =$	$2Z^{3/2} \exp(-Zr)$
$R_{21}(r) =$	$3^{-1/2} (Z/2)^{3/2} Zr \exp(-Zr/2)$
$R_{31}(r) =$	$\frac{4\sqrt{2}}{9} (Z/3)^{3/2} (1 - Zr/6) Zr \exp(-Zr/3)$

Table 1: Componenti radiali di alcuni orbitali atomici

Exercise 9 *Discutere la dipendenza delle dimensioni di un atomo idrogenoide da Z e dall'orbita.*

Solution 10 *Commentare la relazione $\langle nlm|r|nlm\rangle = \frac{n^2}{Z} \left(1 + \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2}\right]\right)$*

Exercise 11 *Abbozzare l'andamento 3D degli orbitali d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}*

Exercise 12 *Provare la seguente espressione della densità di probabilità in corrispondenza del nucleo*

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

Exercise 13 *Partendo dalle seguenti espressioni delle parti radiali delle funzioni d'onda ricavare gli elementi di matrice $\langle 210|z|100\rangle$ e $\langle 310|z|100\rangle$.*

Exercise 14 *Discutere il principio di corrispondenza della MQ per le funzioni d'onda dell'atomo di idrogeno per n molto grande*

Soluzione: dai precedenti esercizi discende che per $l = n - 1$

$$\begin{aligned}\langle r \rangle &= n^2 \left(n + \frac{1}{2}\right) a_0 \\ \langle r^2 \rangle &= n^2 \left(n + \frac{1}{2}\right) (n+1) a_0^2\end{aligned}$$

per cui

$$\Delta r = \sqrt{\langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2} = \frac{1}{2} n a_0 \sqrt{2n+1} = \frac{\langle r \rangle}{\sqrt{2n+1}}$$

ovvero la nuvola elettronica si concentra sulla superficie di una sfera di raggio $\langle r \rangle$ e spessore relativo $\Delta r / \langle r \rangle$ che diventa molto piccolo all'aumentare di n .

1.4 Teorema del viriale

Exercise 15 (i) *Verificare che esiste la seguente relazione tra i valori medi dell'energia totale $\langle \mathcal{H} \rangle$, cinetica $\langle T \rangle$, e potenziale $\langle V \rangle$*

$$\begin{aligned}\langle V \rangle &= 2 \langle \mathcal{H} \rangle \\ \langle T \rangle &= - \langle \mathcal{H} \rangle\end{aligned}$$

(ii) Generalizzare le precedenti relazioni al caso in cui l'elettrone si muove in un potenziale centrale proporzionale a r^s verificando che

$$2 \langle T \rangle = \left\langle r \frac{\partial V}{\partial r} \right\rangle = s \langle V \rangle$$

(iii) Applicare il teorema del viriale ad una particella sottoposta ad un potenziale centrale di tipo quadratico (oscillatore armonico 3D)

2 Struttura fine

Exercise 16 Giustificare le seguenti espressioni dei tre contributi di struttura fine per atomi idrogenoidi:

$$\begin{aligned} \left\langle nl \frac{1}{2} j m_j \left| \frac{1}{2} \frac{1}{r^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \right| nl \frac{1}{2} j m_j \right\rangle &= -E_n \frac{(\alpha Z)^2}{2nl(l+\frac{1}{2})(l+1)} \times \begin{cases} l & \text{per } j=l+1/2 \\ -l-1 & \text{per } j=l-1/2 \end{cases} \\ \left\langle nl \frac{1}{2} j m_j \left| -\frac{1}{8} \nabla^2 \nabla^2 \right| nl \frac{1}{2} j m_j \right\rangle &= -E_n \frac{(\alpha Z)^2}{n^2} \left[3/4 - \frac{n}{l+\frac{1}{2}} \right] \\ \left\langle nl \frac{1}{2} j m_j \left| \frac{\pi}{2} \delta^{(3)}(\mathbf{r}) \right| nl \frac{1}{2} j m_j \right\rangle &= -E_n \frac{(\alpha Z)^2}{n} \quad \text{per } l=0 \end{aligned} \quad (5)$$

Soluzione: per il primo termine esprimiamo $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ nella forma

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2} (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2)$$

e facciamo uso della relazione

$$(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) \left| nl \frac{1}{2} j m_j \right\rangle = (j(j+1) - l(l+1) - 3/4) \left| nl \frac{1}{2} j m_j \right\rangle$$

D'altra parte

$$\left\langle nl \frac{1}{2} j m_j \left| \frac{1}{r^3} \right| nl \frac{1}{2} j m_j \right\rangle = \frac{Z^3}{n^3 l (l + \frac{1}{2}) (l + 1)}$$

Per il secondo sfruttiamo le relazioni

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \nabla^2 &= \mathcal{H} + \frac{Z}{r} \\ \frac{1}{4} \nabla^2 \nabla^2 &= \mathcal{H}^2 + \mathcal{H} \frac{Z}{r} + \frac{Z}{r} \mathcal{H} + \frac{Z^2}{r^2} \\ &\left\langle nl \frac{1}{2} j m_j \left| \frac{1}{4} \nabla^2 \nabla^2 \right| nl \frac{1}{2} j m_j \right\rangle \\ &= E_n^2 + 2ZE_n \left\langle nl \frac{1}{2} j m_j \left| \frac{1}{r} \right| nl \frac{1}{2} j m_j \right\rangle \\ &\quad + Z^2 \left\langle nl \frac{1}{2} j m_j \left| \frac{1}{r^2} \right| nl \frac{1}{2} j m_j \right\rangle \end{aligned}$$

mentre

$$\begin{aligned}\left\langle nl\frac{1}{2}jm_j \left| \frac{1}{r} \right| nl\frac{1}{2}jm_j \right\rangle &= \frac{Z}{n^2} \\ \left\langle nl\frac{1}{2}jm_j \left| \frac{1}{r^2} \right| nl\frac{1}{2}jm_j \right\rangle &= \frac{Z^2}{n^3(l + \frac{1}{2})}\end{aligned}$$

Per l'ultimo termine

$$\left\langle nl\frac{1}{2}jm_j \left| \delta^{(3)}(\mathbf{r}) \right| nl\frac{1}{2}jm_j \right\rangle = |\psi_{n00}(0)|^2 = \frac{1}{4\pi} |R_{n0}(0)|^2 = \frac{Z^3}{\pi n^3}$$

3 Interazione spin-orbita per un oscillatore 3D

Exercise 17 Considerare l'interazione di spin-orbita di un elettrone in un potenziale armonico con $\hbar\omega_0 = 1 \text{ eV}$. (i) Verificare che gli stati del primo livello eccitato sono stati con $l = 1$; (ii) calcolare le correzioni di spin-orbita a questo livello; (iii) scrivere la matrice che rappresenta l'interazione spin-orbita nel sottospazio del primo livello eccitato nella base l^2, l_z, s^2, s_z .

Soluzione: l'oscillatore armonico tridimensionale in coordinate cartesiane ha livelli energetici

$$E_{nkm} = (n + k + m + 3/2) \hbar\omega_0$$

a cui corrispondono le autofunzioni

$$\psi_{nkm}(x, y, z) = H_n(\sqrt{\alpha}x)H_k(\sqrt{\alpha}y)H_m(\sqrt{\alpha}z)e^{-\alpha r^2}$$

con H_i polinomi di Laguerre. Lo stato fondamentale è rappresentato da $\psi_s = [sl]e^{-\alpha r^2}$, mentre il primo livello eccitato, di energia pari a $5\hbar\omega_0/2$, comprende tre stati p

$$\psi_p = [sl]e^{-\alpha r^2} \begin{cases} p_x \\ p_y \\ p_z \end{cases}$$

(ii) Poiché l'elettrone si muove nel potenziale $\mathcal{V}(r) = \frac{1}{2}\omega_0^2 r^2$ il potenziale di interazione di spin-orbita è dato da

$$\mathcal{V}_{so} = \alpha^2 \frac{1}{2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{4} \alpha^2 \omega_0^2 (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2)$$

Combinando i due momenti $l = 1$ e $s = \frac{1}{2}$ si ottengono i termini $p_{\frac{1}{2}}$ e $p_{3/2}$ di energia

$$E_{p_{\frac{1}{2}}} = \frac{5}{2}\omega_0 - \frac{1}{2}\alpha^2\omega_0^2, \quad E_{p_{3/2}} = \frac{5}{2}\omega_0 + \frac{1}{4}\alpha^2\omega_0^2$$

Poiché

$$\frac{\hbar\omega_0}{2m_e c^2} \hbar\omega_0 \approx 10^{-3} \text{ eV}$$

[width=0.5]Ex-3d.ps

Figure 1: Livelli di energia di un oscillatore armonico tridimensionale.

le correzioni risultano pari a

$$\frac{1}{2} \left[J(J+1) - \frac{7}{2} \right] \text{ meV}$$

e cioè $-11/8 \text{ meV}$ per $J = \frac{1}{2}$ e $1/8 \text{ meV}$ per $J = 3/2$. (iii) Scrivendo il termine di spin-orbita nella forma

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2}(L_+S_- + L_-S_+) + M_L M_S$$

la matrice d'interazione presenta la struttura seguente con righe e colonne indicate da m_L e m_S

	$ 0, \frac{1}{2}\rangle$	$ 0, -\frac{1}{2}\rangle$	$ 1, \frac{1}{2}\rangle$	$ 1, -\frac{1}{2}\rangle$	$ -1, \frac{1}{2}\rangle$	$ -1, -\frac{1}{2}\rangle$
$ 0, \frac{1}{2}\rangle$	0	0	0	A	0	0
$ 0, -\frac{1}{2}\rangle$	0	0	0	0	B	0
$ 1, \frac{1}{2}\rangle$	0	0	$\frac{1}{2}$	0	0	C
$ 1, -\frac{1}{2}\rangle$	A	0	0	$-\frac{1}{2}$	D	0
$ -1, \frac{1}{2}\rangle$	0	B	0	D	$-\frac{1}{2}$	E
$ -1, -\frac{1}{2}\rangle$	0	0	C	0	E	$\frac{1}{2}$

Calcolando i valori di A, B, C, D, E e diagonalizzando si ritrovano gli autovalori $1/8$ (quattro volte degeneri) e $-11/8$ (due volte degeneri).

4 *Atomi di Rydberg

Un atomo eccitato a livelli molto elevati assume delle dimensioni per così dire "macroscopiche" e diventa molto sensibile alle perturbazioni sia elettriche che magnetiche. Nel caso dell'idrogeno il raggio cresce con n^2 e per $n = 100$ diventa pari a $0.5 \mu\text{m}$. L'aumento delle dimensioni fa sì che questi atomi eccitati interagiscono fortemente tra loro. Si è già visto, discutendo l'effetto Stark, che quest'effetto cresce come n^2 al primo ordine e come n^4 al secondo ordine. Proprietà analoghe valgono per l'energia magnetica, come si vedrà nel seguito. Tutto ciò spiega il grande interesse in fisica atomica per questi atomi fortemente eccitati, noti come "atomi di Rydberg"¹.

Gli atomi di Rydberg si possono creare bombardando un gas con particelle cariche. Questa tecnica presenta l'inconveniente di eccitare gli atomi in modo poco selettivo, portandoli in un gran numero di stati eccitati. Un'eccitazione

¹D. Kleppner, M.G. Littman e M.L. Zimmerman, Atomi altamente eccitati, Le Scienze n. 155 luglio 1981; T.F. Callagher, "Rydberg Atoms", Cambridge Univ. Press, Cambridge 1994; G.M. D'Ariano, loc. cit. pag. ??, Prob. 2.13.

molto più selettiva si ottiene con un laser sintonizzato² su una transizione tra un livello basso, p.e. $n = 2, 3..$, ed il particolare livello di Rydberg. La maggior parte degli esperimenti è stato eseguito su metalli alcalini: litio, sodio, potassio, rubidio e cesio, essendo questi facilmente trasformabili in vapore e presentando righe di assorbimento particolarmente adatte alle sorgenti laser.

Con gli atomi di Rydberg si osservano vistosi effetti Stark lineari. Infatti, questi stati sono altamente degeneri e presentano dimensioni molto grandi. Inoltre l'effetto Stark facilmente da luogo a ionizzazione. Questa proprietà degli atomi di Rydberg è oggi utilizzata per rivelare atomi presenti in tracce. Se si irradia un volume contenente tracce della sostanza che si vuole rivelare con un laser capace di eccitare selettivamente questi atomi ad un livello Rydberg, applicando a due elettrodi una differenza di potenziale di qualche centinaio di volt, si misurerà una corrente proporzionale alla concentrazione di atomi a cui si è interessati. Gli altri atomi, non presentando alcuna risonanza col laser, non verranno eccitati e non potranno quindi ionizzarsi sotto l'azione del campo elettrico applicato. Questa tecnica di analisi, nota come *RIS* (Resonant Ionization Spectroscopy)³ può essere applicata a tutti gli elementi della tavola periodica ed è in grado di rivelare la presenza di un singolo atomo con la sensibilità di una unità di massa atomica.

4.1 Proprietà magnetiche atomi di Rydberg

Quando si applica un campo magnetico B si aggiungono all'Hamiltoniana \mathcal{H}_0 i potenziali diamagnetico \mathcal{V}_{dia} (Eq. (??)) e di dipolo magnetico $\mathcal{V}_Z = \omega_L (m + 2m_s)$. Se l'elettrone risulta ben legato al nucleo (occupa un livello alquanto lontano dal limite di dissociazione) $\mathcal{V}_B = \mathcal{V}_{dia} + \mathcal{V}_Z$ risulta molto più piccolo di H_0 ed è quindi ragionevole supporre che la funzione d'onda differisca di poco da quella del sistema imperturbato. Allora il contributo di \mathcal{V}_B alla energia coinciderà col valore di aspettazione di \mathcal{V}_B nello stato imperturbato $|nlm\rangle$,

$$\langle nlm|\mathcal{V}_B|nlm\rangle = \frac{1}{2}\omega_L^2 \langle nl|r^2|nl\rangle \langle lm|\sin^2\theta|lm\rangle + \omega_L (m + 2m_s) \quad u.a.,$$

dove

$$\begin{aligned} \langle nl|r^2|nl\rangle &= n^4 \left[\frac{5}{2} - \frac{3}{2} \frac{l(l+1) - 1/3}{n^2} \right] \quad u.a., \\ \langle lm|\sin^2\theta|lm\rangle &= 1 - \langle lm|\cos\theta|l-1, m\rangle^2 - \langle lm|\cos\theta|l+1, m\rangle^2 \\ &= 1 - \frac{l^2 - m^2}{(2l)^2 - 1} - \frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+2)^2 - 1}. \end{aligned}$$

Per un elettrone legato ad un nucleo il contributo diamagnetico per $m \neq 0$ ed n non molto grande è trascurabile rispetto a quello di dipolo. Ben diversa

²per una panoramica sul controllo in frequenza dei laser v.p.e. S. Hooker et al., loc. cit. pag. ??, Cap. 16.

³G.S. Hurst, "Resonance Ionization Spectroscopy", J. Wiley, New York (1986).

si presenta la situazione negli atomi eccitati a livelli molto elevati (atomi di Rydberg) per i quali il termine diamagnetico è dell'ordine di $(\omega_L n^2)^2$.

Mentre un campo elettrico tende a polarizzare un atomo, ionizzandolo quando supera una certa intensità, un campo magnetico invece schiaccia l'atomo, che resta stabile per qualsivoglia intensità. Quando la forza magnetica supera la forza di Coulomb la nube di carica elettronica assume una nuova forma. Negli ultimi anni sono stati prodotti atomi magnetici applicando un moderato campo magnetico ad atomi di Rydberg⁴. La corrente diamagnetica indotta in uno di questi atomi da un campo magnetico esterno è proporzionale all'area dell'orbita dell'elettrone eccitato. Dal momento che l'area dell'orbita è proporzionale a n^4 , anche l'interazione diamagnetica cresce con n^4 . D'altra parte, l'energia elettrostatica che lega l'elettrone al nucleo è inversamente proporzionale a n^2 , quindi il rapporto tra energia diamagnetica e distanza tra i livelli cresce come n^7 . Si avrà quindi che per

$$n^7 \omega_L^2 > 1$$

il termine diamagnetico supera la distanza tra due livelli contigui. Poichè in u.a. $\omega_L \approx 2.13 \times 10^{-6}$ B con B espresso in *Tesla*, questa condizione si raggiunge per $n \approx 30 \times B^{-2/7}$.

Sistemi molto simili agli atomi di Rydberg sono le coppie di elettroni e buche presenti nei solidi, che possono legarsi dando luogo ad un eccitone. Caratteristica dell'eccitone è la grande dimensione, la qual cosa rende non trascurabile l'interazione tra eccitoni vicini. In opportune condizioni gas di eccitoni fortemente interagenti tra loro possono dar luogo ad una sorta di liquido eccitonico.

Exercise 18 *Nello spazio vuoto interstellare atomi di H isolati emettono radiazione a 2.4 GHz corrispondenti alla transizione $n = 109 \leftrightarrow n = 108$. E' consistente questa interpretazione? Qual'è il raggio dell'orbita del suo elettrone? Se non fosse isolato ma in contatto con un ambiente, a quale temperatura dell'ambiente l'atomo si ionizzerebbe?*

5 Effetti Zeeman e Paschen-Back

L'effetto Zeeman è essenzialmente costituito dalla modificazione dello spettro atomico allorchè l'atomo viene inserito in un campo magnetico *costante e uniforme* sulle dimensioni atomiche. Nel seguito supporremo che il campo magnetico sia diretto lungo l'asse z , $\mathbf{B} = (0, 0, B_z)$. In questo caso la perturbazione all'hamiltoniano si scrive:

$$\mathcal{H}'_{Zeeman} = \frac{\mu_B}{\hbar} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B} \quad (6)$$

dove \mathbf{B} è il campo magnetico. Quando *l'interazione magnetica è molto più intensa di quella di spin-orbita*, ossia per $B > Z^4$ tesla, quest'ultima interazione

⁴per le proprietà degli atomi di Rydberg in forti campi magnetici v.p.e. H. Haken et al., loc. cit pag. ??, Sez. 14.7.

può essere trascurata in prima approssimazione ed essere successivamente trattata come perturbazione. In questo caso gli autovalori diventano:

$$E = E_n + \mu_B B_z (m_l + 2m_s), \quad m_s = \pm \frac{1}{2}. \quad (7)$$

Pertanto la presenza del campo magnetico non rimuove la degenerazione in l ma, fornendo una direzione privilegiata nello spazio, rimuove la degenerazione in m_l e m_s , provocando uno splitting dei livelli in n sottolivelli egualmente spazati di $\mu_B B_z$.

In approssimazione dipolare le regole di selezione richiedono $\Delta m_s = 0$ e $\Delta m_l = 0, \pm 1$. Perciò le righe relative alla generica transizione $n \rightarrow n'$ si separano in tre componenti. La riga corrispondente alla frequenza originaria $\nu_{nn'}$ è chiamata π mentre le due righe corrispondenti a $\Delta m_l = \pm 1$ sono chiamate σ e corrispondono alle frequenze:

$$\nu_{nn'}^{\pm} = \nu_{nn'} \pm \nu_L \quad (8)$$

dove

$$\nu_L = \frac{\mu_B B_z}{\hbar} \quad (9)$$

è nota come *frequenza di Larmor*. La radiazione emessa relativa alle righe π e σ è polarizzata linearmente e circolarmente rispettivamente, mentre le tre righe formano il cosiddetto *tripletto di Lorentz*.

Quando lo spin-orbita è apprezzabile, ma ancora molto più piccolo dell'hamiltoniano in Eq. (6), esso può essere tenuto in conto come una perturbazione al primo ordine:

$$\Delta E = \int_0^{\infty} dr r^2 [R_{nl}(r)]^2 \xi(r) \left\langle l \frac{1}{2} m_l m_s \mid \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \mid l \frac{1}{2} m_l m_s \right\rangle = \lambda_{nl} m_l m_s, \quad l \neq 0 \quad (10)$$

mentre $\Delta E = 0$ per stati s ($l = 0$). Il coefficiente λ_{nl} è dato da:

$$\lambda_{nl} = -\frac{\alpha^2 Z^2}{n} E_n \frac{1}{l(l + \frac{1}{2})(l + 1)}, \quad l \neq 0. \quad (11)$$

La degenerazione in l è rimossa con una differenza di energia tra due livelli nlm_l e $n'l'm'_l$ pari a:

$$\delta E = E_{n'} - E_n + \mu_B B_z (m'_l - m_l) + m_s (\lambda_{n'l'} m'_l - \lambda_{nl} m_l). \quad (12)$$

L'equazione(12) permette di calcolare le frequenze $\delta E/\hbar$ delle righe osservate con $\Delta m_l = 0, \pm 1$. Lo splitting in tre delle righe è noto come effetto Paschen-Back.

Exercise 19 *Un atomo di idrogeno è immerso in un campo magnetico di 1 T. Calcolare (a) il cambio del momento angolare, (b) la differenza di energia, (c) la frequenza di radiazione, e (d) la rispettiva lunghezza d'onda, per le seguenti transizioni:*

- 1- transizione tra stati di momento angolare orbitale $m=0$ e $m=1$
- 2- transizioni tra stati di spin elettronico $m_s = -1/2$ e $+1/2$
- 3- transizioni tra stati del momento di spin nucleare $m_I = -1/2$ e $1/2$

5.1 Dipoli oscillanti nelle transizioni tra livelli Zeeman

Exercise 20 Calcolare la funzione d'onda (dipendente dal tempo) di un atomo di idrogeno oscillante tra stati dei livelli $2s-3p$, relativi a righe Zeeman π e σ .

Soluzione: Un atomo di idrogeno, sottoposto ad un campo magnetico, che emetta una riga π in una transizione (Balmer) $2s-3p$, è descritto dalla funzione d'onda

$$u(\mathbf{r}, t) = \alpha \left(1 - \frac{r}{2}\right) \exp(-r/2) + \beta \left(1 - \frac{r}{6}\right) r \exp(-r/3) \cos \theta \exp(-i\omega t)$$

dove θ rappresenta l'angolo formato dal vettore posizione $\mathbf{r} = (r, \theta, \phi)$ con l'asse z , ω sta per la frequenza di transizione mentre α e β sono due coefficienti. La densità di carica presenterà una parte dipendente dal tempo proporzionale a

$$\rho(\mathbf{r}, t) \propto \left(1 - \frac{r}{2}\right) \left(1 - \frac{r}{6}\right) r \exp(-5r/6) \cos \theta \cos(\omega t)$$

Pertanto la distribuzione di carica oscillante si comporterà come un dipolo orientato lungo l'asse z ed oscillante a frequenza ω . Nell'ipotesi invece che emetta una riga σ esso sarà rappresentato da

$$u(\mathbf{r}, t) = \alpha \left(1 - \frac{r}{2}\right) \exp(-r/2) + \beta \left(1 - \frac{r}{6}\right) r \exp(-r/3) \sin \theta \exp[\pm i\phi - i(\omega \pm \omega_L)t]$$

essendo ϕ l'angolo formato dalla proiezione sul piano $x-y$ del vettore \mathbf{r} con l'asse x . Si avrà allora

$$\rho(\mathbf{r}, t) \propto \left(1 - \frac{r}{2}\right) \left(1 - \frac{r}{6}\right) r \exp(-5r/6) \sin \theta \cos[\pm\phi - (\omega \pm \omega_L)t],$$

ovvero la parte oscillante della carica si comporterà come un dipolo ruotante sul piano $x-y$ in senso orario o antiorario con velocità angolare $\omega \pm \omega_L$.

5.2 Effetto Paschen-Back

Exercise 21 Un atomo di idrogeno è sottoposto ad un campo magnetico così forte da dar luogo ad una separazione dei livelli del tipo Paschen-Bach: (a) calcolare le correzioni per il primo e secondo livello; (b) rappresentare i vari livelli graficamente con e senza campo magnetico, indicando la degenerazione degli stessi.

Soluzione: Le energie dei vari livelli sono date da

$$E_{nlm_l m_s} = E_{nl} + \mu_B B (m_l + 2m_s) + \lambda_{nl} m_l m_s$$

Exercise 22 Nel 1947 Willis E. Lamb e R.C. Retherford provarono sperimentalmente che i due livelli degeneri $2s_{\frac{1}{2}}$ e $2p_{\frac{1}{2}}$ dell'idrogeno sono separati di 1057 MHz. Alla base del loro esperimento v'era un fornello in cui l'idrogeno veniva dissociato e collimato mediante slitte in modo da formare un fascio atomico. Il fascio atomico veniva eccitato per bombardamento elettronico ai livelli $2s_{\frac{1}{2}}$,

$2p_{\frac{1}{2}}$ e $2p_{3/2}$. Mentre gli atomi eccitati al livello $2s_{\frac{1}{2}}$ risultavano metastabili, con una vita media di circa $1/7$ sec, quelli in $2p_{\frac{1}{2}}$ e $2p_{3/2}$ decadevano in 1.6 nsec allo stato fondamentale $1s_{\frac{1}{2}}$. Pertanto, un rivelatore costituito da un filamento di tungsteno, da cui gli atomi metastabili potevano estrarre elettroni, posto a valle del fascio atomico rivelava i soli atomi $2s_{\frac{1}{2}}$. Quando si faceva passare il fascio attraverso una cavità a microonde risonante sulla frequenza relativa alla differenza in energia tra i livelli $2s_{\frac{1}{2}}$ e $2p_{\frac{1}{2}}$, i primi venivano eccitati al livello $2p_{\frac{1}{2}}$, dopodiché decadevano radiativamente al livello fondamentale. Conseguentemente il numero di atomi $2s_{\frac{1}{2}}$ che colpivano il rivelatore si riduceva notevolmente. Per evitare di variare la frequenza della radiofrequenza in un ampio intervallo, l'esperimento veniva condotto a frequenza costante applicando agli atomi un campo magnetico che ne modificava i livelli di energia. In questo modo la frequenza della transizione $2s_{\frac{1}{2}} - 2p_{\frac{1}{2}}$ veniva fatta variare finemente fino a portarla a coincidere con la radiofrequenza.

Si chiede di analizzare l'andamento dei livelli di energia dei termini $2p_{\frac{1}{2}}$ e $2p_{3/2}$ al variare del campo magnetico B tenendo conto sia dei termini diagonali che di quelli fuori diagonale del potenziale L-S e di quello di Zeeman

Soluzione: Si debbono trovare gli autovalori del potenziale per gli orbitali $2p$ dell'idrogeno,

$$\mathcal{V} = \mu_B B (m_l + 2m_s) + \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (13)$$

Per i termini p del livello $n = 2$ il coefficiente λ di accoppiamento L-S è pari a $\lambda = \alpha^2/48$. Secondo lo schema Paschen-Back il livello $2p$ si suddivide in

m_l	m_s	$m_l + 2m_s$	$m_l m_s$
1	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{1}{2}$
0	$\frac{1}{2}$	1	0
-1	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$
1	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$
0	$-\frac{1}{2}$	-1	0
-1	$-\frac{1}{2}$	-2	$\frac{1}{2}$

Dalla tabella si deduce che nello schema Paschen-Back (che corregge le energie al primo ordine nel coefficiente di accoppiamento L-S) la degenerazione del livello centrale non è rimossa, ma è solo spostata rispetto al valore imperturbato. È necessario quindi procedere alla diagonalizzazione completa del potenziale (13). A tal fine per calcolare le correzioni di spin-orbita conviene utilizzare gli operatori

$$L_{\pm} = L_x \pm iL_y, \quad S_{\pm} = S_x \pm iS_y$$

per i quali

$$L_{\pm} |lm\rangle = \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} |l, m \pm 1\rangle$$

$$S_{\pm} \chi_{\frac{1}{2}m_s} = \sqrt{\frac{3}{4} - m_s(m_s \pm 1)} \chi_{\frac{1}{2}, m_s \pm 1}$$

Si ottiene così

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = L_z S_z + \frac{1}{2} L_+ S_- + \frac{1}{2} L_- S_+$$

Pertanto

$$\begin{aligned} & \left\langle l \frac{1}{2} m_l m_s \left| \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \right| l \frac{1}{2} m'_l m'_s \right\rangle \\ &= \left\langle l \frac{1}{2} m_l m_s \left| L_z S_z + \frac{1}{2} L_+ S_- + \frac{1}{2} L_- S_+ \right| l \frac{1}{2} m'_l m'_s \right\rangle \\ &= \left\langle l \frac{1}{2} m_l m_s \left| m_l m_s \right| l \frac{1}{2} m'_l m'_s \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle l \frac{1}{2} m_l m_s \left| L_+ S_- + L_- S_+ \right| l \frac{1}{2} m'_l m'_s \right\rangle \\ &= m_l m_s \delta_{m_l m'_l} \delta_{m'_l m'_s} + \frac{1}{2} \sqrt{2 - m_l m'_l} \delta_{m_s, -\frac{1}{2}} \delta_{m'_s, \frac{1}{2}} \delta_{m_l, m'_l + 1} \\ & \quad + \frac{1}{2} \sqrt{2 - m_l m'_l} \delta_{m_s, \frac{1}{2}} \delta_{m'_s, -\frac{1}{2}} \delta_{m_l, m'_l - 1} \end{aligned}$$

In conclusione, la matrice della perturbazione magnetica + correzioni di spin-orbita ha la forma

$2\mu_B B + \frac{\lambda}{2}$	0				0
0	$\mu_B B$	0	$\frac{\lambda}{\sqrt{2}}$	0	0
	0	$-\frac{\lambda}{2}$	0	$\frac{\lambda}{\sqrt{2}}$	
	$\frac{\lambda}{\sqrt{2}}$	0	$-\frac{\lambda}{2}$	0	
	0	$\frac{\lambda}{\sqrt{2}}$	0	$-\mu_B B$	
0	0				$-2\mu_B B + \frac{\lambda}{2}$

I relativi autovalori sono dati da

$$\frac{\Delta E}{\lambda} = \begin{cases} 4z + \frac{1}{2} \\ -1/4 + z + \sqrt{\frac{9}{16} - \frac{1}{2}z + z^2} \\ -1/4 + z - \sqrt{\frac{9}{16} - \frac{1}{2}z + z^2} \\ -1/4 - z + \sqrt{\frac{9}{16} - \frac{1}{2}z + z^2} \\ -1/4 - z - \sqrt{\frac{9}{16} - \frac{1}{2}z + z^2} \\ -4z + \frac{1}{2} \end{cases}$$

dove $z = \mu_B B / 2\lambda$. Da una valutazione perturbativa al secondo ordine in λ si ottiene

$$\frac{\Delta E}{\lambda} = \begin{cases} 4z + \frac{1}{2} \\ 2z + \frac{1}{4z} \\ -\frac{1}{2} + \frac{1}{4z} \\ -\frac{1}{2} - \frac{1}{4z} \\ -2z - \frac{1}{4z} \\ -4z + \frac{1}{2} \end{cases}$$

Si osservi che la precedente degenerazione è stata rimossa.

Figure 2: Andamento qualitativo dei livelli 1s, 2s e 2p, espressi in unità di 7300 MHz, in funzione del campo B espresso in unità di 5214 Gauss (Lamb & Retherford, *Phys. Rev.* **86**, p. 1014 (1952)).

Exercise 23 *Analizzare la separazione in sottolivelli del livello 3d dell'atomo di idrogeno in presenza di campo magnetico (a) molto più forte di quello responsabile dello spin orbita (effetto Zeeman normale), (b) confrontabile con esso (effetto Paschen-Back). Analizzare la rimozione della degenerazione per campo magnetico nullo.*

6 Effetto Stark statico

L'effetto Stark si osserva sottoponendo l'atomo ad un campo elettrico statico $E = E\hat{z}$. Effetti analoghi si osservano anche nell'interazione con campi oscillanti nel qual caso si parla di *effetto Stark dinamico*. Supponendo che l'intensità del campo sia abbastanza elevata da poter trascurare la struttura fine l'hamiltoniana della perturbazione si scrive:

$$H'_{Stark} = eEz \quad (14)$$

essendo $-e$ la carica dell'elettrone.

Per motivi di parità la correzione al prim'ordine all'energia dello stato fondamentale, non degenera, è nulla:

$$E_{|0\rangle}^{(1)} = 0. \quad (15)$$

mentre si possono avere correzioni al primo ordine non nulle per gli stati eccitati. Nell'atomo d'idrogeno, ad esempio, il primo stato eccitato imperturbato è quattro volte degenera, gli autostati $|200\rangle$, $|210\rangle$, $|211\rangle$ e $|21-1\rangle$ corrispondono tutti all'autovalore $E_{n=2} = -mc^2\alpha^2/8$. In questo caso andrà diagonalizzata la perturbazione di Eq.(14) nel sottospazio generato da $|200\rangle$, $|210\rangle$, $|211\rangle$ e $|21-1\rangle$, in accordo con la teoria delle perturbazioni per stati degeneri.

6.1 Stark lineare

Exercise 24 *Discutere l'effetto Stark per un atomo di idrogeno eccitato ad un livello n molto elevato. In particolare stabilire un limite per il campo elettrico al di sopra del quale la soluzione perturbativa cade in difetto. Dare una ragione fisica di questo limite. Tenere conto dell'andamento del potenziale $V(r) = 1/r - Ez$.*

Exercise 25 *Esaminare l'effetto di un campo elettrico statico sul livello $n = 2$ dell'atomo di idrogeno. Assumendo per semplicità una vita media radiativa di 10^{-9} secondi, calcolare per quale valore del campo elettrico, in assenza di altre*

cause di allargamento, le righe originate dalla transizione allo stato fondamentale ($n = 1$) risultano separabili.

Exercise 26 (a) Dimostrare che per un atomo idrogenoide di carica Z sottoposto ad un campo E le Eqq. (??) si modificano per la sostituzione $Z_1 \rightarrow Z_1 - \frac{1}{4}E\xi^2$, $Z_2 \rightarrow Z_2 + \frac{1}{4}E\eta^2$; (b) Tenuto conto che il campo E modifica al primo ordine nella perturbazione gli autovalori $Z_{1,2}$ delle quantità

$$Z_1^{(1)} = \frac{1}{4}E \int_0^\infty \xi^2 f^2 d\xi, \quad Z_2^{(1)} = -\frac{1}{4}E \int_0^\infty \eta^2 g^2 d\eta$$

calcolare la variazione di energia indotta da E

Soluzione: (a) In presenza di un campo assiale E l'eq. di Schrodinger assume la forma

$$\left(\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta \frac{\partial}{\partial \eta} \right) + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\xi} + \frac{1}{\eta} \right) \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} - \frac{1}{4} (\xi^2 - \eta^2) E + \frac{\xi + \eta}{2} E + Z \right) f_1(\xi) f_2(\eta) = 0$$

con E l'energia, per cui

$$\left(\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial}{\partial \xi} \right) - \frac{1}{4} \frac{m^2}{\xi} - \frac{1}{4} \xi^2 E + \frac{\xi}{2} E + Z_1 \right) f_1(\xi) = 0$$

ed analogamente per f_2

(b)

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \xi^2 f^2 d\xi &= \frac{n_1! \varepsilon^{|m|+1}}{(n_1 + |m|)!^3} \int_0^\infty e^{-\varepsilon \xi} \xi^{|m|+2} \left(L_{n_1+|m|}^{|m|}(\varepsilon \xi) \right)^2 d\xi \\ &= \varepsilon^{-2} (6n_1^2 + 6n_1 |m| + m^2 + 6n_1 + 3|m| + 2) \end{aligned}$$

Pertanto si ha

$$Z = Z_1^{(0)} + Z_2^{(0)} + Z_1^{(1)} + Z_2^{(1)} = \varepsilon n + \frac{3}{2} E \varepsilon^{-2} (n_1 - n_2) n$$

da cui segue per l'energia la formula di Schwarzschild-Epstein

$$E_{n_1 n_2 m} = -\frac{Z^2}{2n^2} + \frac{3}{2} E \frac{n}{Z} (n_1 - n_2) \quad (16)$$

D'altra parte il massimo e minimo di $E_{n_1 n_2 m}$ si hanno rispettivamente per $n_2 = m = 0$, $n_1 = n - 1$ e $n_1 = m = 0$ e $n_2 = n - 1$

$$\begin{aligned} E_{n-1,0,0} &= -\frac{Z^2}{2n^2} + \frac{3}{2} E \frac{n}{Z} (n-1) \\ E_{0,n-1,0} &= -\frac{Z^2}{2n^2} - \frac{3}{2} E \frac{n}{Z} (n-1) \end{aligned} \quad (17)$$

ovvero il livello n si separa in $n + 1$ livelli distinti.

Exercise 27 *Discutere l'effetto Stark per un atomo idrogenoide eccitato ad un livello n molto elevato. In particolare stabilire un limite per il campo elettrico al di sopra del quale la soluzione perturbativa cade in difetto. Dare una ragione fisica di questo limite. Tenere conto dell'andamento del potenziale $V(r) = Z/r - Ez$.*

Soluzione: Dalla (17) discende che la perturbazione si può ritenere debole se sono soddisfatte le due disuguaglianze seguenti

$$\begin{aligned} -\frac{Z^2}{2n^2} + \frac{3}{2}E\frac{n}{Z}(n-1) &\ll -\frac{Z^2}{2(n+1)^2} \\ -\frac{Z^2}{2n^2} - \frac{3}{2}E\frac{n}{Z}(n-1) &\gg -\frac{Z^2}{2(n-1)^2} \end{aligned}$$

che per $n \gg 1$ impongono che

$$\frac{Z^3}{n^4} \gg E \quad (18)$$

D'altra parte la perturbazione risulta piccola se

$$\left\langle nlm \left| \frac{Z}{r} \right| nlm \right\rangle \gg E \langle nlm | r | nlm \rangle$$

il che, tenendo conto degli elementi di matrice riportati nel Cap. dedicato alla Fisica atomica, porta alla (18)

Exercise 28 *Discutere l'effetto Stark per un atomo di idrogeno eccitato al livello $n = 3$ stabilendo un limite per il campo elettrico al di sopra del quale la soluzione perturbativa relativa all'effetto Stark lineare cade in difetto.*

Soluzione: Dalla formula di Schwarzschild-Epstein (16) segue che livello $n = 3$ si separa per effetto del campo negli stati $|3n_1n_2m\rangle$

$ 3200\rangle$	2
$ 3101\rangle, 310\bar{1}\rangle$	1
$ 3110\rangle, 3002\rangle, 300\bar{2}\rangle$	0
$ 3011\rangle, 301\bar{1}\rangle$	-1
$ 3020\rangle$	-2

Perchè la correzione Stark sia piccola deve in generale risultare

$$\begin{aligned} -\frac{Z^2}{2n^2} + \frac{3}{2}E\frac{n}{Z}(n-1) &\ll -\frac{Z^2}{2(n+1)^2} \\ -\frac{Z^2}{2n^2} - \frac{3}{2}E\frac{n}{Z}(n-1) &\gg -\frac{Z^2}{2(n-1)^2} \end{aligned}$$

ovvero

$$\frac{2Z^3}{3n^2(n-1)(n+1)^2} \gg E$$

Per $n = 3$ il campo E espresso in *u.a.* deve risultare molto minore di

$$\frac{2}{2} \left(\frac{Z}{6} \right)^3 \gg E$$

6.2 Stark quadratico

Exercise 29 ⁵ Si analizzi l'effetto Stark quadratico relativo al livello fondamentale utilizzando coordinate paraboliche.

Soluzione: le correzioni $Z_{1,2}^{(2)}$ al secondo ordine sono date da

$$Z_1^{(2)} = \left(\frac{E}{4} \right)^2 \sum_{n_1 \neq n'_1} \frac{|(\xi^2)_{n_1 n'_1}|^2}{Z_1^{(0)}(n_1) - Z_1^{(0)}(n'_1)}$$

ed analogamente per $Z_2^{(2)}$. D'altra parte l'elemento di matrice $(\xi^2)_{n_1 n'_1}$ sta per

$$(\xi^2)_{n_1 n'_1} = \varepsilon^{|m|+1} \int_0^\infty e^{-\varepsilon \xi} \xi^{|m|+2} L_{n_1+|m|}^{|m|}(\varepsilon \xi) L_{n'_1+|m|}^{|m|}(\varepsilon \xi)$$

ovvero

$$\begin{aligned} (\xi^2)_{n_1, n_1-1} &= -2\varepsilon^{-2} (2n_1 + |m|) \sqrt{n_1 (n_1 + |m|)} \\ (\xi^2)_{n_1, n_1-2} &= \varepsilon^{-2} \sqrt{n_1 (n_1 - 1) (n_1 + |m|) (n_1 + |m| - 1)} \end{aligned}$$

mentre gli altri elementi si annullano. Pertanto

$$\begin{aligned} Z_1^{(2)} &= \left(\frac{E}{4} \right)^2 \varepsilon^{-1} \left(|(\xi^2)_{n_1, n_1-1}|^2 + \frac{1}{2} |(\xi^2)_{n_1, n_1-2}|^2 \right) \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{E}{4} \right)^2 \varepsilon^{-5} (2n_1 + |m| + 1) \\ &\quad [8m^2 + 34 (2|m|n_1 + 2n_1^2 + |m| + 2n_1) + 36] \end{aligned}$$

Ne segue che

$$\begin{aligned} Z &= Z^{(0)} + Z^{(1)} + Z^{(2)} \\ &= \varepsilon n + \frac{3}{2} E n \varepsilon^{-2} (n_1 - n_2) \\ &\quad - \left(\frac{E}{4} \right)^2 \varepsilon^{-5} [17n^2 + 51 (n_1 - n_2)^2 - 9m^2 + 19] \end{aligned}$$

ovvero

$$\varepsilon n = Z - \frac{3}{2} E n \varepsilon^{-2} (n_1 - n_2) + \left(\frac{E}{4} \right)^2 \varepsilon^{-5} [17n^2 + 51 (n_1 - n_2)^2 - 9m^2 + 19]$$

⁵v. Bethe & Salpeter, *Quantum Mechanics of One- and Two-electron Atoms*, Springer, 1957

In particolare stante la piccolezza dei termini correttivi si ha per ε^2

$$\varepsilon^2 \simeq \left(\frac{Z}{n} \right)^2 + 2 \frac{Z}{n} \left(-\frac{3}{2} E \varepsilon^{-2} (n_1 - n_2) + \frac{1}{n} \left(\frac{E}{4} \right)^2 \varepsilon^{-5} \left[17n^2 + 51(n_1 - n_2)^2 - 9m^2 + 19 \right] \right)$$

Approssimando ε a destra di quest'ultima relazione con Z/n si ottiene

$$E_{n_1 n_2 m} = -\frac{1}{2} \left(\frac{Z}{n} \right)^2 + E_{n_1 n_2}^{(1)} + E_{n_1 n_2 m}^{(2)}$$

con

$$\begin{aligned} E_{n_1 n_2}^{(1)} &= \frac{3}{2} E \frac{n}{Z} (n_1 - n_2) \\ E_{n_1 n_2 m}^{(2)} &= -\frac{1}{n} \left(\frac{E}{4} \right)^2 \left(\frac{n}{Z} \right)^4 \left[17n^2 + 51(n_1 - n_2)^2 - 9m^2 + 19 \right] \end{aligned} \quad (19)$$

Exercise 30 Valutare (a) la correzione quadratica per il livello fondamentale ($n=1$) di un atomo idrogenoide e (b) la polarizzabilità

Soluzione: Dalla (19) discende per $n = 1$:

$$E_{000}^{(2)} = -\frac{1}{Z^4} 2.25 E^2 \quad (u.a.) = -2.25 (4\pi\epsilon_0) \frac{a_0^3}{Z^4} E^2 \quad (20)$$

con a_0 raggio di Bohr.

(b) esprimendo $E_{000}^{(2)}$ nella forma

$$E_{000}^{(2)} = -\frac{1}{2} \wp E$$

con

$$\wp = \varepsilon_0 \alpha_p E$$

ne segue che (cf. Cap. 5 Eq. (5.29))

$$\alpha_p = 4.50 (4\pi\epsilon_0) \frac{a_0^3}{Z^4} \quad (21)$$

Exercise 31 Discutere l'effetto al primo e secondo ordine di un campo statico $E = E\hat{z}$ sulla riga H_α della serie di Balmer

Soluzione: La riga H_α corrisponde alla transizione $n = 2 \rightarrow n = 3$. Al primo ordine in E il livello $n = 2$ si separa in tre livelli di energie

$$E_{n_1 n_2 m}^{(1)} = \frac{3}{2} E \frac{n}{Z} (n_1 - n_2)$$

riassunti in tabella

$ 2100\rangle$	2
$ 2001\rangle, 200\bar{1}\rangle$	0
$ 2010\rangle$	-2

in unità di $\frac{E}{Z}$. Analogamente per $n = 3$ si ha

$ 3200\rangle$	6
$ 3101\rangle, 310\bar{1}\rangle$	3
$ 3110\rangle, 3002\rangle, 300\bar{2}\rangle$	0
$ 3011\rangle, 301\bar{1}\rangle$	-3
$ 3020\rangle$	-6

Le possibili frequenze di transizione sono pertanto date da

	$ 2100\rangle$	$ 2001\rangle, 200\bar{1}\rangle$	$ 2010\rangle$
$ 3200\rangle$	4	6	8
$ 3101\rangle, 310\bar{1}\rangle$	1	3	5
$ 3110\rangle, 3002\rangle, 300\bar{2}\rangle$	-2	0	2
$ 3011\rangle, 301\bar{1}\rangle$	-5	-3	-1
$ 3020\rangle$	-8	-6	-4

7