

# Indice

<b>10 Teoria delle perturbazioni.</b>	<b>3</b>
10.1 Introduzione . . . . .	3
10.2 Perturbazione dello spettro discreto non degenere. . . . .	4
10.2.1 Esempi . . . . .	8
10.3 Livelli degeneri. . . . .	9
10.4 Sistema a due livelli. . . . .	11
10.5 Effetto Stark su oscillatore armonico . . . . .	15
10.6 Interazione di dipolo e polarizzabilità. . . . .	17
10.6.1 Effetto Stark su livelli quasi degeneri. . . . .	20
10.7 Effetto Stark sul livello $n=2$ dell'atomo di Idrogeno. . . . .	22
10.8 Stato fondamentale dell'Elio. . . . .	24
10.9 Interazione $LS$ . . . . .	26
10.9.1 Doppietto e base $L_z, S_z$ . . . . .	29
10.10 Interazione iperfina. . . . .	30
10.11 Effetto Zeeman. . . . .	32
10.11.1 Effetto Pashen-Back: Idrogeno. . . . .	39
10.11.2 Effetto Pashen-Back: Doppietto. . . . .	43
10.12 Paramagnetismo e diamagnetismo atomico. . . . .	44
10.12.1 Paramagnetismo atomico. . . . .	45
10.12.2 Calcolo della suscettività magnetica. . . . .	48
10.12.3 Saturazione e limite classico. . . . .	51
10.13 Interazione di quadrupolo. . . . .	53
10.14 Cambiamenti delle condizioni al bordo. . . . .	56
<b>Appendici e Complementi</b>	<b>67</b>
10.A Richiamo sulle trasformate di Fourier. . . . .	67
10.B Forza di Van der Waals. . . . .	69
10.C Formulazione tramite trasformazioni canoniche. . . . .	70
10.D Metodo di Dalgarno-Lewis. . . . .	71
10.D.1 Polarizzabilità dell'atomo di idrogeno. . . . .	72
10.E Struttura fine dell'atomo di Idrogeno. . . . .	74
10.E.1 Calcolo della struttura fine. . . . .	75
10.E.2 Interpretazione semiclassica del Lamb shift. . . . .	78
10.E.3 Correzioni di massa. . . . .	85
10.F Struttura iperfina per $L > 0$ . . . . .	87
10.G Un'applicazione del teorema di Wigner-Eckart. . . . .	88
10.H Effetto Stark e struttura fine. . . . .	92
10.I Discussione sui dipoli permanenti. . . . .	96
10.J Oscillatore anarmonico e serie perturbativa. . . . .	98
10.K Divergenze nella serie perturbativa. . . . .	101
10.K.1 Il problema dei domini. . . . .	102
10.K.2 Serie asintotiche. . . . .	104

10.K.3 Relazioni di dispersione. . . . .	106
--	-----

# Capitolo 10

## Teoria delle perturbazioni.

### 10.1 Introduzione

Molti dei problemi fisicamente interessanti che si presentano in natura non sono esattamente risolubili in Meccanica Quantistica, per questo motivo è particolarmente utile sviluppare delle procedure approssimate di soluzione. Uno di questi metodi è il cosiddetto *metodo perturbativo*: se nella formulazione del problema compare un parametro piccolo, chiamiamolo  $\lambda$ , e si conosce la soluzione per  $\lambda = 0$ , si cerca una soluzione approssimata come serie di potenze in  $\lambda$ . Tralasciando per il momento il problema matematico della convergenza della serie ottenuta in questo modo, ci si aspetta un risultato tanto migliore quanto più il parametro è piccolo.

In concreto il parametro da considerare si può presentare in forme diverse, alcuni esempi sono:

1. Una Hamiltoniana di un sistema è descritta da certi parametri: può avere interesse sapere cosa succede per una “piccola” variazione dell’Hamiltoniana:
  - (a) Come cambia lo spettro di un oscillatore armonico se si introduce una piccola anarmonicità?
  - (b) Due sistemi separati hanno una dinamica nota, che effetti possono nascere se si ammette che i due sistemi possano interagire debolmente?
  - (c) Come cambia lo spettro di una Hamiltoniana per piccole variazioni della geometria del problema? Ad esempio come si calcolano i livelli energetici per una buca di potenziale debolmente non sferica?
2. Una parametro importante può essere il tempo di interazione: la perturbazione del sistema avviene in modo molto veloce (o molto lento) rispetto ai tempi caratteristici del sistema imperturbato. In questo caso il parametro  $\lambda$  è il rapporto dei tempi.
3. Una interazione può avvenire su scale spaziali molto piccole, in questo caso il parametro  $\lambda$  è il rapporto fra la scala tipica dell’interazione e quella del sistema.

Come si vede l’elenco comprende una grande varietà di fenomeni. Le tecniche usate nei vari ambiti possono essere diverse e talvolta il tipo stesso di domanda cambia, in tutti i casi è essenziale individuare qual’è il parametro in gioco ed avere un’idea degli ordini di grandezza.

Il metodo perturbativo non è l’unico schema di approssimazione possibile, nel seguito studieremo l’*approssimazione semiclassica* e il *metodo variazionale*. È forse superfluo sottolineare che in presenza di un problema fisico concreto alcuni di questi metodi vengono usati contemporaneamente. La tecnica perturbativa che svilupperemo in questo capitolo prende il nome di serie perturbativa di *Raleigh-Schrödinger* (RS).

È usuale nell'esposizione del metodo perturbativo distinguere due casi: quello in cui le perturbazioni sono indipendenti dal tempo e quello in cui c'è una dipendenza esplicita dal tempo. In molti casi questa suddivisione è abbastanza artificiale ma la seguiremo nella prima parte dell'esposizione per ragioni di semplicità. In questo capitolo ci occuperemo delle perturbazioni indipendenti dal tempo.

## 10.2 Perturbazione dello spettro discreto non degenere.

Consideriamo un sistema descritto da un'Hamiltoniana  $H_0$ , supponiamo di conoscere tutti gli autovalori e gli autostati di  $H_0$ . Consideriamo una piccola perturbazione del sistema della forma

$$H(\lambda) = H_0 + \lambda V \quad (10.1)$$

$\lambda$  sarà il nostro parametro di sviluppo. Supponiamo in particolare di considerare un autovalore non degenere  $E_0$  di  $H_0$  appartenente allo spettro discreto di  $H_0$ . Sotto queste ipotesi ci si aspetta che debba esistere un autovalore  $E(\lambda)$  ed un autostato  $|\psi(\lambda)\rangle$  tali che

$$H(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = E(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle \quad (10.2)$$

con

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} E(\lambda) = E_0 \quad \lim_{\lambda \rightarrow 0} |\psi(\lambda)\rangle = |\psi_0\rangle \quad (10.3)$$

In altre parole ci aspettiamo che per  $\lambda \rightarrow 0$  gli autovalori  $E(\lambda)$  di  $H(\lambda)$  e i corrispondenti autostati tendano verso le corrispondenti grandezze imperturbate.

In assenza di degenerazione una volta dato  $E_0$  lo stato  $|\psi_0\rangle$  è fissato univocamente, cerchiamo allora una soluzione della (10.2) nella forma

$$|\psi\rangle = |\psi_0\rangle + \lambda|\psi_1\rangle + \lambda^2|\psi_2\rangle + \dots \lambda^n|\psi_n\rangle + \dots \quad (10.4)$$

$$E = E_0 + \lambda\epsilon_1 + \lambda^2\epsilon_2 + \dots \quad (10.5)$$

L'equazione (10.2) è omogenea e la determinazione di una sua soluzione richiede una normalizzazione del vettore  $|\psi\rangle$ ; normalmente si usa  $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ . Nel caso in esame è più semplice usare vettori non normalizzati ed usare il vincolo

$$\langle\psi_0|\psi\rangle = 1 \quad (10.6)$$

L'operazione di normalizzazione, se necessaria, può essere effettuata in un secondo tempo<sup>1</sup>. Una discussione più approfondita di questo punto è fatta alla fine del paragrafo. Nel seguito supporremo che lo stato iniziale  $|\psi_0\rangle$  sia normalizzato. La (10.6) implica che la correzione al vettore  $|\psi_0\rangle$  è della forma  $|\psi\rangle = |\psi_0\rangle + |\psi_{\perp}\rangle$  dove  $|\psi_{\perp}\rangle$  appartiene al sottospazio di Hilbert ortogonale al vettore di partenza. La (10.6) impone, ordine per ordine in  $\lambda$ ,

$$\langle\psi_0|\psi_n\rangle = 0 \quad n \geq 1 \quad (10.7)$$

Sostituendo gli sviluppi (10.4) nell'equazione (10.2) ed imponendo che questa sia soddisfatta ordine per ordine in  $\lambda$  si ottiene il sistema

$$(H_0 - E_0)|\psi_0\rangle = 0 \quad (10.8a)$$

$$(H_0 - E_0)|\psi_1\rangle + (V - \epsilon_1)|\psi_0\rangle = 0 \quad (10.8b)$$

$$(H_0 - E_0)|\psi_2\rangle + (V - \epsilon_1)|\psi_1\rangle + (-\epsilon_2)|\psi_0\rangle = 0 \quad (10.8c)$$

$$(H_0 - E_0)|\psi_3\rangle + (V - \epsilon_1)|\psi_2\rangle + (-\epsilon_2)|\psi_1\rangle + (-\epsilon_3)|\psi_0\rangle = 0 \quad (10.8d)$$

...

$$(H_0 - E_0)|\psi_n\rangle + V|\psi_{n-1}\rangle - \sum_{k=1}^n \epsilon_k |\psi_{n-k}\rangle = 0 \quad (10.8e)$$

<sup>1</sup>Una procedura in cui la normalizzazione è implementata *ab initio* è delineata nei complementi.

**Soluzione al primo ordine.**

Cominciamo a calcolare la correzione al primo ordine in  $\lambda$ , determinata dalla (10.8b). Poichè  $H_0$  è un operatore autoaggiunto e  $|\psi_0\rangle$  è l'autovettore relativo all'autovalore  $E_0$ :

$$\langle\psi_0|(H_0 - E_0) = 0 \quad (10.9)$$

Proiettando su  $|\psi_0\rangle$  la (10.8b) ed usando la (10.7) si ha

$$\langle\psi_0|V|\psi_0\rangle = \varepsilon_1 \quad (10.10)$$

che determina la correzione al primo ordine per l'autovalore. Siano ora  $|n\rangle$  gli autostati normalizzati di  $H_0$ , che costituiscono una base per lo spazio di Hilbert. La correzione  $|\psi_1\rangle$  è scrivibile nella forma

$$|\psi_1\rangle = \sum'_n \langle n|\psi_1\rangle |n\rangle \quad (10.11)$$

Nella somma (10.11) *non compare* il termine corrispondente allo stato  $|\psi_0\rangle$  in forza della (10.7), indicheremo sempre con un apice le somme di questo tipo. Per  $|n\rangle \neq |\psi_0\rangle$  l'ortogonalità degli autovettori di  $H_0$  implica  $\langle n|\psi_0\rangle = 0$ , quindi moltiplicando a sinistra la (10.8b) per  $\langle n|$  si ottiene

$$(E_n - E_0)\langle n|\psi_1\rangle + \langle n|V|\psi_0\rangle = 0 \quad \Rightarrow \quad |\psi_1\rangle = \sum'_n |n\rangle \frac{1}{E_0 - E_n} \langle n|V|\psi_0\rangle \quad (10.12)$$

La somma, ripetiamo, è estesa sugli stati con energia diversa da  $E_0$ .

**Soluzione per iterazione.**

L'insieme delle equazioni (10.8) si può risolvere iterando la procedura usata al primo ordine. Supponiamo di conoscere le correzioni fino all'ordine  $n - 1$ . Moltiplichiamo la (10.8e) per  $\langle\psi_0|$ . La condizione (10.9) annulla il primo termine, il vincolo (10.7) annulla tutti i termini della somma eccetto quello con  $k = n$ , e risulta

$$\varepsilon_n = \langle\psi_0|V|\psi_{n-1}\rangle \quad (10.13)$$

che determina la correzione all'ordine  $\lambda^n$  per l'autovalore. Moltiplicando ora a sinistra per  $\langle n|$  la stessa equazione si ha, usando  $\langle n|\psi_0\rangle = 0$ :

$$\langle n|\psi_n\rangle = \frac{1}{E_0 - E_n} \langle n|V|\psi_{n-1}\rangle - \frac{1}{E_0 - E_n} \sum_{k=1}^{n-1} \varepsilon_k \langle n|\psi_{n-k}\rangle \quad (10.14)$$

La (10.14) determina l'approssimante  $\psi_n$  in termini dello sviluppo nella base  $|n\rangle$ .

Come esempio riportiamo il valore della correzione al secondo ordine all'autovalore dell'Hamiltoniana:

$$\varepsilon_2 = \langle\psi_0|V|\psi_1\rangle = \sum'_n \langle\psi_0|V|n\rangle \frac{1}{E_0 - E_n} \langle n|V|\psi_0\rangle \quad (10.15)$$

**Uso dei proiettori.**

Alla soluzione si può dare una forma operatoriale, che sarà utile in seguito, definendo il proiettore  $P$  sullo stato  $|\psi_0\rangle$  ed il proiettore ortogonale  $Q$ , sulla varietà ortogonale a  $|\psi_0\rangle$ :

$$P = |\psi_0\rangle\langle\psi_0| \quad Q = \sum'_n |n\rangle\langle n| \quad 1 = P + Q \quad (10.16)$$

La soluzione trovata si può scrivere operatorialmente come

$$|\psi_1\rangle = Q \frac{1}{E_0 - H_0} QV|\psi_0\rangle \quad (10.17)$$

L'idea di base è la seguente. Un qualunque operatore  $A$  in termini dei proiettori ammette la decomposizione

$$A = \begin{pmatrix} PAP & PAQ \\ QAP & QAQ \end{pmatrix}$$

Consideriamo il caso  $A = E_0 - H_0$ , questo operatore non è invertibile perché ha un kernel non nullo,  $(E_0 - H_0)|\psi_0\rangle = 0$ , ma l'operatore  $Q(E_0 - H_0)Q$  è invertibile, perché abbiamo assunto l'Hamiltoniana non degenere. Quindi la (10.17) è semplicemente la soluzione della equazione

$$(E_0 - H_0)|\psi_1\rangle = V|\psi_0\rangle \quad (10.18)$$

nel sottospazio ortogonale a  $|\psi_0\rangle$ . Scriviamo  $V = PV + QV$  il primo termine non contribuisce alla soluzione vista l'ortogonalità dei proiettori, a questo punto prima proiettiamo l'equazione (10.18) e dopo prendiamo l'inverso dell'operatore a sinistra.

Posto

$$G = Q \frac{1}{E_0 - H_0} Q \quad (10.19)$$

le relazioni precedenti si possono scrivere

$$\varepsilon_1 = \langle \psi_0 | V | \psi_0 \rangle \quad |\psi_1\rangle = GV|\psi_0\rangle \quad (10.20a)$$

$$\varepsilon_2 = \langle \psi_0 | V | \psi_1 \rangle = \langle \psi_0 | VGV | \psi_0 \rangle \quad |\psi_2\rangle = GV|\psi_1\rangle - \varepsilon_1 G|\psi_1\rangle \quad (10.20b)$$

Se ordine per ordine si calcolano le correzioni agli autostati, oltre che gli autovalori, si possono ottenere alcune interessanti relazioni. Ad esempio:

$$\varepsilon_3 = \langle \psi_0 | V | \psi_2 \rangle = \langle \psi_0 | VGV | \psi_1 \rangle - \varepsilon_1 \langle \psi_0 | VG | \psi_1 \rangle = \langle \psi_1 | V | \psi_1 \rangle - \varepsilon_1 \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle \quad (10.21)$$

In pratica avendo calcolato  $|\psi_1\rangle$  il calcolo di  $\varepsilon_3$  diventa semplice.

In generale

$$|\psi_n\rangle = GV|\psi_{n-1}\rangle - \sum_{k=1}^{n-1} \varepsilon_k G|\psi_{n-k}\rangle = GV|\psi_{n-1}\rangle - \sum_{k=1}^{n-1} \varepsilon_{n-k} G|\psi_k\rangle \quad (10.22)$$

Per gli autovalori segue, usando  $|\psi_1\rangle = GV|\psi_0\rangle$ :

$$\begin{aligned} \varepsilon_n &= \langle \psi_0 | V | \psi_{n-1} \rangle = \langle \psi_0 | VGV | \psi_{n-2} \rangle - \sum_{k=1}^{n-2} \varepsilon_{n-1-k} \langle \psi_0 | VG | \psi_k \rangle \\ &= \langle \psi_1 | V | \psi_{n-2} \rangle - \sum_{k=1}^{n-2} \varepsilon_{n-1-k} \langle \psi_1 | \psi_k \rangle \end{aligned} \quad (10.23)$$

La (10.21) è il caso  $n = 3$  della (10.23): il punto notevole è che per il calcolo della correzione all'ordine  $n$ ,  $n > 2$ , dell'autovalore serve solo la soluzione fino all'ordine  $n - 2$ .

### Osservazioni.

- Il risultato al primo ordine in  $\lambda$  è normalizzato, infatti, sfruttando  $\langle \psi_0 | \psi_1 \rangle = 0$  si ha

$$(\langle \psi_0 | + \lambda \langle \psi_1 |)(|\psi_0\rangle + \lambda |\psi_1\rangle) = 1 + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

- La correzione  $\varepsilon_2$  allo stato fondamentale è sempre *negativa*, perché  $E_n > E_0$ . Questo risultato è particolarmente interessante se  $\varepsilon_1 = 0$ , in questo caso la presenza di una perurbazione *diminuisce sempre* l'energia dello stato fondamentale.

- **Teorema di Hellmann-Feynman** Supponiamo che una Hamiltoniana dipenda da un parametro  $R$ . Sia  $|\psi(R)\rangle$  un autostato ed  $E(R)$  l'autovalore corrispondente. Per una piccola variazione del parametro

$$H(R) \rightarrow H(R) + \frac{\partial H}{\partial R} \delta R$$

Possiamo calcolare la variazione dell'autovalore usando la teoria delle perturbazioni al primo ordine:

$$\delta E = \langle \psi | \frac{\partial H}{\partial R} \delta R | \psi \rangle + \mathcal{O}(R^2)$$

da cui, nel limite  $\delta R \rightarrow 0$

$$\frac{\partial E}{\partial R} = \langle \psi | \frac{\partial H}{\partial R} | \psi \rangle \quad (10.24)$$

quindi la variazione dell'autovalore si calcola immediatamente dalla variazione operatoriale della Hamiltoniana, questo è il contenuto del teorema. Il tipo di ragionamento usato in questa dimostrazione può essere usato per ottenere una costruzione alternativa della serie perturbativa, come sarà mostrato in uno dei complementi.

- **Normalizzazione.** Possiamo considerare gli stati *normalizzati*, multipli degli stati appena calcolati:

$$|\psi\rangle_N = Z_\psi^{1/2} |\psi\rangle \quad {}_N\langle \psi | \psi \rangle_N = 1 \Rightarrow Z_\psi^{-1} = \langle \psi | \psi \rangle \quad (10.25)$$

$Z_\psi$  rappresenta la probabilità di trovare lo stato imperturbato  $\psi_0$  nello stato esatto  $\psi$ :

$$|\langle \psi_0 | \psi \rangle_N|^2 = Z_\psi |\langle \psi_0 | \psi \rangle|^2 = Z_\psi \quad (10.26)$$

quindi deve essere  $Z_\psi \leq 1$ . All'ordine più basso non banale

$$Z_\psi^{-1} = 1 + \lambda^2 \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle$$

Quindi dalla (10.12) e l'ortogonalità degli stati  $\langle n | k \rangle = \delta_{nk}$

$$\begin{aligned} Z_\psi &= 1 - \lambda^2 \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle = 1 - \lambda^2 \sum_n \langle \psi_0 | V | n \rangle \frac{1}{(E_0 - E_n)^2} \langle n | V | \psi_0 \rangle \\ &= 1 - \lambda^2 \sum_n \frac{|\langle \psi_0 | V | n \rangle|^2}{(E_0 - E_n)^2} = 1 + \lambda^2 \frac{\partial e_2}{\partial E_0} \end{aligned} \quad (10.27)$$

Nella formula precedente la derivata rispetto all'energia imperturbata  $E_0$  è intesa tenendo tutti gli elementi di matrice di  $V$  fissi. La (10.27) si generalizza a tutti gli ordini. Consideriamo infatti una perturbazione  $\delta V = \delta E_0 |\psi_0\rangle\langle\psi_0|$ , proporzionale cioè al proiettore sullo stato imperturbato, dell'Hamiltoniana  $H = H_0 + \lambda V$ . Usando la teoria delle perturbazioni al primo ordine l'energia  $E$  dello stato, normalizzato,  $|\psi\rangle_N$  cambia di

$$\delta E = \delta E_0 \cdot {}_N\langle \psi | \psi_0 \rangle \langle \psi_0 | \psi \rangle_N = \delta E_0 |\langle \psi_0 | \psi \rangle_N|^2 = Z_\psi \delta E_0$$

da cui

$$Z_\psi = \frac{\partial E}{\partial E_0} \quad (10.28)$$

- Discutiamo come promesso la questione del vincolo (10.6). Al variare del parametro perturbativo  $\lambda$  fare la serie perturbativa significa assumere una analiticità in  $\lambda$ , nel senso che ad un ordine finito gli autovettori e gli autovalori del sistema sono polinomi in  $\lambda$ . In questo contesto i limiti

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} |\psi(\lambda)\rangle \quad \lim_{\lambda \rightarrow 0} E(\lambda)$$

sono ben definiti perchè l'Hamiltoniana è assunta non degenere.

L'equazione agli autovalori è omogenea, quindi se  $|\psi(\lambda)\rangle$  è una soluzione lo è anche  $c(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle$ . Consideriamo allora la funzione di  $\lambda$ ,  $a(\lambda) = \langle\psi_0|\psi(\lambda)\rangle$ .  $a(0) = 1$  e per continuità  $a(\lambda) \neq 0$  in un intorno di  $\lambda = 0$ , quindi il ket  $[1/a(\lambda)]|\psi(\lambda)\rangle$  soddisfa al vincolo (10.6).

Questa semplice discussione può essere generalizzata mettendo in luce alcune sottigliezze della procedura. Immaginiamo di considerare un cambiamento di  $\lambda$  come l'effetto di una perturbazione  $\delta\lambda \cdot V$ . Supponiamo anche di aver normalizzato, per ogni  $\lambda$  gli stati, cosa che è sempre possibile fare, dividendo per  $|\psi|$ . La discussione precedente, con il cambiamento di ruolo:  $\psi_0 \rightarrow \psi(\lambda)$   $\psi(\lambda) \rightarrow \psi(\lambda + \delta\lambda)$ , implica che possiamo sempre fare in modo che

$$\langle\psi(\lambda)|\psi(\lambda + \delta\lambda)\rangle = \langle\psi(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle$$

almeno per  $\delta\lambda$  sufficientemente piccolo. Ovvero, localmente, deve essere possibile soddisfare all'equazione

$$\langle\psi(\lambda)|\frac{\partial}{\partial\lambda}|\psi(\lambda)\rangle = 0 \quad (10.29)$$

Come abbiamo detto, dividendo eventualmente per  $|\psi|$ , possiamo assumere gli stati normalizzati, perciò:

$$0 = \frac{\partial}{\partial\lambda}\langle\psi(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = \langle\psi(\lambda)|\frac{\partial}{\partial\lambda}\psi(\lambda)\rangle + \langle\frac{\partial}{\partial\lambda}\psi(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle$$

e

$$\langle\psi(\lambda)|\frac{\partial}{\partial\lambda}\psi(\lambda)\rangle = i\beta \quad \text{immaginario puro} \quad (10.30)$$

Abbiamo la libertà di scegliere la fase dello stato  $\psi(\lambda)$ , quindi operando il cambiamento  $|\psi'\rangle = e^{-i\alpha(\lambda)}|\psi\rangle$  segue

$$\langle\psi'(\lambda)|\frac{\partial}{\partial\lambda}\psi'(\lambda)\rangle = -i\frac{\partial\alpha}{\partial\lambda} + i\beta(\lambda)$$

Imponendo ad  $\alpha$  di soddisfare l'equazione

$$\frac{\partial\alpha}{\partial\lambda} = \beta(\lambda) \quad (10.31)$$

possiamo ottenere

$$\langle\psi'(\lambda)|\frac{\partial}{\partial\lambda}\psi'(\lambda)\rangle = 0$$

che è la condizione (10.29). L'equazione (10.31) ammette sempre *localmente* una soluzione, quindi per piccoli  $\lambda$  la discussione è corretta. vedremo più avanti che per grandi valori di  $\lambda$  ci possono essere complicazioni, anche in casi molto semplici.

### 10.2.1 Esempi.

**Esercizio 1.** Studiare l'effetto delle seguenti interazioni sui livelli di un oscillatore armonico:

$$bq \quad \frac{1}{2}m\alpha^2q^2 \quad gq^3 \quad gq^4 \quad (10.32)$$

Nel fare i calcoli conviene passare a variabili adimensionali:

$$q = \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{1/2}Q \quad p = (\hbar m\omega)^{1/2}P \quad (10.33)$$

e introdurre gli operatori di creazione e annichilazione

$$Q = \frac{1}{\sqrt{2}}(a + a^\dagger) \quad P = \frac{i}{\sqrt{2}}(a^\dagger - a) \quad H_0 = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2}\right) \quad (10.34)$$

**Osservazione.** I potenziali polinomiali ottengono una potenza finita di  $a, a^\dagger$  quindi solo un numero finito di stati intermedi contribuiscono alle correzioni perturbative alla hamiltoniana  $H_0$

**Esercizio 2.** Assumiamo che il protone sia costituito da una sferetta uniformemente carica di raggio  $R$ . Dopo aver dimostrato che all'interno della sfera il potenziale eletrostatico è

$$\Phi(r) = |e| \left[ \frac{3}{2R} - \frac{1}{2} \frac{r^2}{R^3} \right]$$

calcolare gli effetti sui livelli dell'atomo di idrogeno, trattando  $V - V_{coul}$  all'interno della sfera come una perturbazione. Verificare che

$$\begin{aligned} \Delta E(1s) &= \frac{2}{5} \left( \frac{R}{a} \right)^2 \cdot \frac{me^4}{\hbar^2} \equiv \frac{2}{5} \left( \frac{R}{a} \right)^2 a.u. \\ \Delta E(2s) &= \frac{1}{20} \left( \frac{R}{a} \right)^2 \cdot \frac{me^4}{\hbar^2} \equiv \frac{1}{20} \left( \frac{R}{a} \right)^2 a.u. \quad \Delta E(2p) = \mathcal{O}(a^4) \end{aligned}$$

Spiegare perché a priori ci si aspetta il risultato precedente per gli stati  $p$ .

**Osservazione.** Un modo leggermente più generale per affrontare il problema precedente è il seguente. Indichiamo con  $Z|e|\rho$  la distribuzione di carica del nucleo ( $\rho$  è la densità "numerica"). Supponendo  $R \ll a$

$$\Delta E = e \int d^3 \mathbf{r} |\psi|^2 (V - \frac{Z|e|}{r}) \simeq e |\psi(0)|^2 \int d^3 \mathbf{r} (V - \frac{Z|e|}{r})$$

Introducendo l'identità  $1 = \frac{1}{6} \Delta r^2$  e integrando per parti

$$\Delta E = \frac{1}{6} e |\psi(0)|^2 \int d^3 \mathbf{r} [\Delta V + 4\pi Z|e| \delta^{(3)}(\mathbf{r})] r^2$$

Utilizzando l'equazione di Poisson ed il fatto che l'integrale di  $r^2 \delta^{(3)}(\mathbf{r})$  è nullo:

$$\Delta E = \frac{1}{6} 4\pi Z|e|^2 |\psi(0)|^2 \int d^3 \mathbf{r} \rho r^2 \equiv \frac{2\pi}{3} Z|e|^2 |\psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle$$

Per una distribuzione uniforme  $\rho = 3/4\pi R^3$  si verificano immediatamente i risultati precedenti: in generale si ha che il cambiamento in energia è proporzionale al raggio quadratico medio della distribuzione di carica.

### 10.3 Livelli degeneri.

La teoria perturbativa precedentemente esposta si applica al caso in cui  $\langle n | V | k \rangle \ll E_k - E_n$ , in caso contrario, in particolare quando si ha una degenerazione, occorre cambiare leggermente strategia.

Sia  $E_0$  il livello imperturbato. Per  $\lambda \rightarrow 0$  si avrà  $E(\lambda) \rightarrow E_0$  ma a priori non sappiamo in quale stato va a finire  $|\psi\rangle$ . Sia  $G_0$  lo spazio vettoriale generato dagli autostati corrispondenti all'autovalore  $E_0$ .  $g_0$  la degenerazione del livello, cioè la dimensione di  $G_0$ : avremo  $g_0$  stati linearmente indipendenti e a priori ognuno di esso può evolvere in uno stato diverso con l'introduzione della perturbazione  $\lambda V$ .

Introduciamo come prima il proiettore  $P$  sulla varietà degli stati corrispondenti all'autovalore  $E_0$ : ora sarà una matrice  $g_0 \times g_0$ ;  $Q$  indicherà sempre il proiettore ortogonale.

Qualunque sia lo stato  $|\psi_0\rangle$ , l'equazione  $(H_0 - E_0)|\psi_0\rangle = 0$  continua a valere.

Consideriamo ora l'equazione al primo ordine

$$(H_0 - E_0)|\psi_1\rangle + (V - \varepsilon_0)|\psi_0\rangle = 0 \quad (10.35)$$

Come prima proiettiamo sulla varietà  $G_0$ :

$$P(V - \varepsilon_0)|\psi_0\rangle = 0$$

Questa ora è un'equazione matriciale, in pratica un sistema di equazioni lineari omogeneo. Consideriamo infatti il nostro generico stato (incognito)  $|\psi_0\rangle$ , indicando con  $|\varphi_i\rangle$  una base in  $G_0$  si ha

$$|\psi_0\rangle = \sum_{k=1}^{g_0} c_k |\varphi_k\rangle \quad (10.36)$$

e sostituendo nell'equazione precedente, moltiplicando a sinistra per  $\langle\varphi_i|$  si ha

$$\langle\varphi_i|V|\varphi_j\rangle c_j = \varepsilon_1 c_i \quad \Rightarrow \quad V_{ij} c_j = \varepsilon_1 c_i \quad (10.37)$$

Questa è un'equazione agli autovalori per  $\varepsilon_1$  ed ha soluzione non banale solo se

$$\det(V - \varepsilon_1) = 0 \quad (10.38)$$

che è l'equazione caratteristica per il sistema. Questa equazione avrà  $g_0$  radici, gli autovalori appunto, e in corrispondenza di questi autovalori  $g_0$  autovettori:

$$|\tilde{\psi}_{0,1}\rangle, |\tilde{\psi}_{0,2}\rangle \dots |\tilde{\psi}_{0,g_0}\rangle$$

In questa base la matrice  $V$  è diagonale ed il livello originario  $E_0$  si *disintegra* in diversi sottolivelli. Ci possono essere due situazioni distinte:

- 1) Si hanno  $g_0$  autovalori diversi: in questo caso si ha una disintegrazione completa, o, come si dice normalmente, viene completamente rimossa la degenerazione.
- 2) Alcuni autovalori sono uguali; si ha una parziale rottura della degenerazione.

Vediamo come si prosegue nei due casi.

### Caso 1.

Scegliamo uno degli autostati precedenti, diciamo  $|A\rangle$ , corrispondente all'autovalore  $\varepsilon_A$ . Questo stato fa le veci di  $|\psi_0\rangle$  nel caso non degenere. Proiettiamo l'equazione (10.35) con  $Q$ : avremo il mescolamento di questo stato con gli stati  $|n\rangle$  di  $H_0$  dovuto alla perturbazione:

$$Q(H_0 - E_0)|\psi_1\rangle + Q(V - \varepsilon_A)|A\rangle = 0 \quad \Rightarrow \quad Q(H_0 - E_0)|\psi_1\rangle + QV|A\rangle = 0 \quad (10.39)$$

La matrice  $Q(H_0 - E_0)Q$  continua ad essere invertibile, come nel caso non degenere, e si ha

$$|\psi_1\rangle = Q \frac{1}{E_0 - H_0} QV|A\rangle \quad (10.40)$$

Tutto ora prosegue come nel caso non degenere, si avrà

$$\varepsilon_2 = \langle A | V Q \frac{1}{E_0 - H_0} QV | A \rangle \quad (10.41)$$

ed iterativamente si possono trovare le correzioni successive. Il punto **importante** da sottolineare è che il proiettore  $Q$  **non** è il proiettore sugli stati diversi da  $|A\rangle$  ma il proiettore sugli stati ortogonali a  $G_0$ . Scrivendo la (10.41) in modo esplicito, ad esempio:

$$\varepsilon_2 = \sum'_m \langle A | V | m \rangle \frac{1}{E_0 - H_0} \langle m | V | A \rangle \quad (10.42)$$

gli stati  $|m\rangle$  sono quelli corrispondenti agli autovalori  $E_m \neq E_0$  di  $H_0$ , e **non**, ad esempio, gli stati  $|B\rangle, |C\rangle \dots$  della varietà  $G_0$ .

**Caso 2.**

Supponiamo che alcuni degli autovalori dell'equazione secolare (10.38) siano uguali. In questo caso occorre reiterare la procedura.  $|\psi_1\rangle$  non è univocamente determinato se si riferisce ad un sottolivello degenere, ma sarà un combinazione lineare di stati, inserendo questa combinazione nell'equazione per  $\varepsilon_2$  si ha un'ulteriore equazione secolare: se gli autovalori sono diversi la degenerezione è rimossa al secondo ordine, se no si va avanti. Algebricamente la questione è chiara ma spesso i calcoli in questo caso sono lunghi e non ci soffermeremo su questo punto. C'è un caso importante in cui la situazione si semplifica: è possibile che per ragioni di simmetria due, o più stati, restino degeneri a qualunque ordine in teoria delle perturbazioni, questo normalmente avviene se nel problema c'è qualche simmetria. In questo caso la situazione è semplice: scegliamo gli stati, diciamo  $|A\rangle, |B\rangle$ , in modo da diagonalizzare  $V$ . Questi stati non si mischieranno mai fra di loro e quindi per ognuno di essi possiamo applicare le formule precedenti.

Per essere esplicativi consideriamo un sistema atomico in presenza di un campo elettrico esterno. Se  $H_0$  è invariante sotto rotazioni avremo, trascurando lo spin, una degenarazione di ordine  $2L+1$  dei livelli. Chiamiamo  $z$  l'asse che individua la direzione del campo elettrico. L'interazione è della forma

$$V = -d_z \mathcal{E}$$

dove  $d_z$  è la componente  $z$  del dipolo elettrico:

$$d_z = -e \sum_k z_k$$

la somma è estesa a tutti gli elettroni. L'hamiltoniana  $H = H_0 + V$  è invariante per rotazioni attorno all'asse  $z$ , quindi  $M_L$  è ancora un buon numero quantico, ma in generale gli austati di  $L_z$ ,  $|M_L\rangle$  non sono degeneri fra loro perché  $[\mathbf{L}, H] \neq 0$ . L'hamiltoniana ha una simmetria aggiuntiva esatta: una riflessione per un piano passante per l'asse  $z$  lascia tutto invariato, ad esempio l'operazione  $R : y \rightarrow -y$ . In questa operazione  $|M_L\rangle \rightarrow |-M_L\rangle$  come è facile vedere, quindi questi due stati sono necessariamente degeneri. Come vedremo una generalizzazione di questo argomento è legata al time-reversal ed al teorema di Kramers.

## 10.4 Sistema a due livelli.

Consideriamo un sistema quantistico descritto da due soli stati,  $|+\rangle, |-\rangle$ . L'Hamiltoniana del sistema sia  $H = H_0 + V$ :

$$H = E_0 + \begin{pmatrix} -E_1 & -\Delta \\ -\Delta^* & E_1 \end{pmatrix} \quad H_0 = \begin{pmatrix} -E_1 & 0 \\ 0 & E_1 \end{pmatrix} \quad V = \begin{pmatrix} 0 & -\Delta \\ -\Delta^* & 0 \end{pmatrix} \quad (10.43)$$

$E_0$  è una costante additiva che non gioca nessun ruolo e verrà ignorata nel resto del paragrafo. Supporremo per semplicità  $\Delta$  reale. Il sistema è facilmente diagonalizzabile risolvendo l'equazione secolare per gli autovalori  $\det(H - \lambda) = 0$ . Come esercizio seguiamo però una strada più istruttiva. Il sistema (10.43) può essere sempre pensato come uno spin 1/2 in un "campo magnetico" con componenti<sup>2</sup>

$$B_z = E_1 \quad B_x = \Delta \quad H = -\sigma_3 B_z - \sigma_1 B_x \equiv -\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} \quad (10.44)$$

---

<sup>2</sup>I segni nella (10.43) sono stati scelti in modo da semplificare questa identificazione. Per uno spin 1/2 l'interazione si scrive  $-\mu \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}$ , dove  $\mu$  è il momento magnetico, quindi il campo  $B$  delle formule seguenti va identificato con  $\mu B$  nel caso concreto di uno spin.

In coordinate polari, chiamando  $\theta$  l'angolo di  $\mathbf{B}$  con l'asse  $z$ :

$$\begin{aligned} B_z &= B \cos \theta & B_x &= B \sin \theta & H &= -B \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix} \\ B &= \sqrt{E_1^2 + \Delta^2} & \tan \theta &= \frac{\Delta}{E_1} \end{aligned} \quad (10.45)$$

Diagonalizzare l'hamiltoniana significa perciò effettuare una rotazione di  $\theta$  in senso antiorario attorno all'asse  $y$  del sistema di riferimento (o ruotare il vettore  $\mathbf{B}$  in senso orario). In una rappresentazione 1/2 del momento angolare tale rotazione è:

$$R = \exp(i \frac{\theta}{2} \sigma_2) = \cos \frac{\theta}{2} + i \sin \frac{\theta}{2} \sigma_2 = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} & \sin \frac{\theta}{2} \\ -\sin \frac{\theta}{2} & \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \quad (10.46)$$

e si ha, come è facile verificare

$$R \sigma_3 R^\dagger = \cos \theta \sigma_3 - \sin \theta \sigma_1 \quad R \sigma_1 R^\dagger = \sin \theta \sigma_3 + \cos \theta \sigma_1 \quad (10.47)$$

Sostituendo nella (10.45) si ha effettivamente

$$R H R^\dagger = -B \sigma_3 = \begin{pmatrix} -B & 0 \\ 0 & B \end{pmatrix}$$

I due autovettori, corrispondenti allo stato fondamentale  $|g\rangle$  ed allo stato eccitato  $|e\rangle$  sono i ruotati degli stati  $|+\rangle, |-\rangle$ :

$$\begin{aligned} |g\rangle &= R^\dagger |+\rangle = R^\dagger \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \\ |e\rangle &= R^\dagger |-\rangle = R^\dagger \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\sin \frac{\theta}{2} \\ \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (10.48)$$

Il lettore può verificare sostituendo nella (10.45) che

$$H|g\rangle = -B|g\rangle \quad H|e\rangle = +B|e\rangle$$

Riconsideriamo ora i risultati dal punto di vista della teoria perturbativa. Per  $E_1 \neq 0$  il livello è non degenere. Non c'è correzione al primo ordine sui livelli perché  $\langle +|V|+ \rangle = \langle -|V|- \rangle = 0$ , mentre la correzione agli stati è

$$\begin{aligned} |g\rangle &= |+\rangle + \frac{\langle -|V|+ \rangle}{E_+ - E_-} \cdot |-\rangle = |+\rangle + \left( \frac{-\Delta}{-2E_1} \right) |-\rangle \simeq |+\rangle + \left( \frac{\theta}{2} \right) |-\rangle \\ |e\rangle &= |-\rangle + \frac{\langle +|V|- \rangle}{E_- - E_+} \cdot |+\rangle = |-\rangle + \left( \frac{-\Delta}{2E_1} \right) |+\rangle \simeq |-\rangle - \left( \frac{\theta}{2} \right) |+\rangle \end{aligned}$$

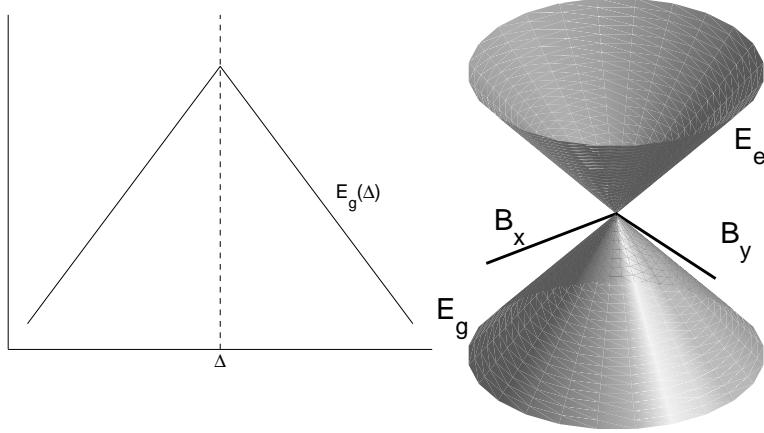
in accordo con lo sviluppo al primo ordine in  $\theta$  delle espressioni (10.48).

Per  $E_1 \rightarrow 0$  il sistema diventa degenere, l'angolo  $\theta$  non è piccolo. Poiché  $\tan \theta = \Delta/E_1$  si ha che il valore di  $\theta$ , nel limite di degenerazione, dipende dal segno di  $\Delta/E_1$ , per l'esattezza

$$\lim_{E_1/\Delta \rightarrow 0} \theta = \begin{cases} +\frac{\pi}{2} & E_1/\Delta > 0 \\ -\frac{\pi}{2} & E_1/\Delta < 0 \end{cases}$$

Corrispondentemente, ad esempio

$$\lim_{E_1 \rightarrow 0^+} |g\rangle = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} (|+ \rangle + |-\rangle) \equiv |S\rangle & \Delta > 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|-\rangle - |+\rangle) \equiv |A\rangle & \Delta < 0 \end{cases} \quad (10.49)$$

Figura 10.1: Energia dello stato fondamentale in funzione di  $\Delta$  e di  $B_x, B_y$ .

Gli stati  $|S\rangle, |A\rangle$ , simmetrico e antisimmetrico, diagonalizzano l’Hamiltoniana degenere ma vediamo che il vettore  $|g\rangle$  **non è analitico** in  $\Delta$ : infatti è discontinuo per  $\Delta \rightarrow 0$ . Questo è esattamente ciò che a priori ci si aspetta nella teoria delle perturbazioni di un livello degenere: l’energia dello stato fondamentale vale  $-|\Delta|$ , è continua ma ha derivata prima discontinua, gli stati dipendono invece in maniera discontinua dalla perturbazione. Per  $\Delta \rightarrow 0$  lo stato  $|g\rangle$  tendo ad uno stato della varietà bidimensionale descritta da  $|+\rangle, |-\rangle$ , ma il limite a cui tende non è univoco. È semplice generalizzare questa analisi al caso in cui  $\Delta$  è complesso; il “campo magnetico”  $\mathbf{B}$  avrà anche una componente  $y$ . Introducendo ancora coordinate polari per descrivere  $\mathbf{B}$

$$B_x = B \sin \theta \cos \varphi \quad B_y = B \sin \theta \sin \varphi \quad B_z = B \cos \theta \quad B = \sqrt{E_1^2 + |\Delta|^2}$$

La componente  $y$  può essere rimossa con una rotazione di  $\varphi$  attorno all’asse  $z$ :  $R_z(\varphi) = \exp(i\varphi/2 \cdot \sigma_3)$ . Nella nuova base

$$|+\rangle' = R_z^\dagger(\varphi)|+\rangle = e^{-i\frac{\varphi}{2}}|+\rangle \quad |-\rangle' = R_z^\dagger(\varphi)|-\rangle = e^{i\frac{\varphi}{2}}|-\rangle$$

l’Hamiltoniana assume la forma precedente e l’analisi si ripete. In questo caso il termine fuori diagonale è  $|\Delta| > 0$ , quindi nel limite di degenerazione l’energia dello stato fondamentale e lo stato sono

$$E_g = -|\Delta| = -\sqrt{B_x^2 + B_y^2} \quad |g\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle' + |-\rangle') = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\varphi}{2}} \\ e^{+i\frac{\varphi}{2}} \end{pmatrix} \quad (10.50)$$

La singolarità ha ora una forma conica, nello spazio dei parametri  $B_x, B_y$ , mentre lo stato fondamentale dipende ora da  $\varphi$ .

In generale dalla (10.48) segue

$$|g\rangle = \cos \frac{\theta}{2}|+\rangle' + \sin \frac{\theta}{2}|-\rangle' = \cos \frac{\theta}{2}e^{-i\frac{\varphi}{2}}|+\rangle + \sin \frac{\theta}{2}e^{i\frac{\varphi}{2}}|-\rangle \quad (10.51)$$

Notiamo che per  $\varphi$  che varia da 0 a  $2\pi$  lo stato  $|g\rangle$  acquista una fase  $\pi$ , cioè cambia segno. Come vedremo nel capitolo 15 nel caso di una variazione lenta del campo  $\mathbf{B}$  la fase acquistata dal vettore  $|g\rangle$  è puramente geometrica ed è una delle caratteristiche topologiche legate alla singolarità prima illustrata nella funzione  $E_g$  (fase di Berry).

**Esercizio 3.** Verificare *esplicitamente* che il vettore (10.51) è l'autostato con energia più bassa dell'Hamiltoniana. Si consiglia di riscrivere  $H$  usando le matrici  $\sigma_{\pm}$ .

Vogliamo illustrare un ulteriore punto, delicato, che è proprio alla base dello studio della fase di Berry. Consideriamo l'Hamiltoniana del sistema per un certo valore di  $B, \theta, \varphi$ . In generale il sistema è non degenere. Supponiamo ora di cambiare leggermente  $\theta$  e  $\varphi$  e usiamo la teoria delle perturbazioni. Come abbiamo visto localmente è sempre possibile soddisfare il vincolo (10.29) che per lo stato fondamentale si traduce in  $\langle g | \partial_{\lambda} g \rangle = 0$ . Se calcoliamo esplicitamente le derivate, usando l' espressione (10.51)

$$\langle g | \frac{\partial}{\partial \theta} | g \rangle = 0 \quad (10.52a)$$

$$\langle g | \frac{\partial}{\partial \varphi} | g \rangle = -\frac{i}{2} \cos \theta \quad (10.52b)$$

L'espressione (10.52b) è, correttamente, puramente immaginaria e *localmente* può essere riassorbita da una fase  $\alpha(\varphi)$ , v. eq.(10.31):

$$\frac{d\alpha}{d\varphi} = \frac{1}{2} \cos \theta \quad \alpha = \frac{\varphi}{2} \cos \theta$$

Questa fase però non può essere estesa globalmente. Infatti  $\alpha(2\pi) \neq \alpha(0)$ , cioè la fase non è una funzione ad un solo valore. Come discuteremo più avanti  $\alpha$  è sostanzialmente la fase di Berry.

### Modello per la molecola $NH_3$

Una molecola di ammoniaca,  $NH_3$  è costituita da tre atomi di idrogeno coplanari ed un atomo di azoto fuori da questo piano, il tutto con una configurazione di piramide triangolare. Se “fotografiamo” la molecola congelando le rotazioni gli stati saranno contrassegnati dalle piccole oscillazioni degli atomi attorno alle loro posizioni di equilibrio. È chiaro, per simmetria, che l'azoto a priori può avere due posizioni di equilibrio, una sopra il piano formato dagli atomi di idrogeno ed una sotto. Il potenziale che determina le oscillazioni dell'azoto deve avere quindi due minimi corrispondenti ai due punti di equilibrio. Se consideriamo solo l'asse  $z$ , perpendicolare al piano, il problema si riduce ad un problema unidimensionale con un potenziale della forma approssimativa illustrata in figura 10.2.

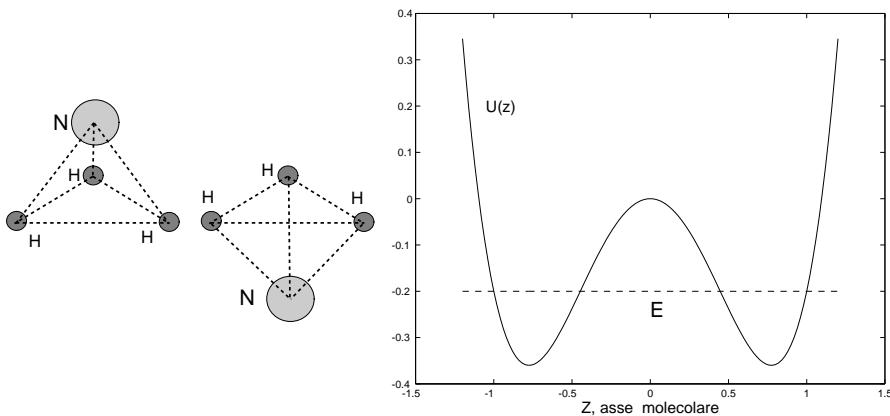


Figura 10.2: Rappresentazione schematica di una molecola di ammoniaca e del potenziale per l'atomo di azoto.

Il potenziale è simmetrico per riflessioni  $z \rightarrow -z$ . Il corrispettivo quantistico di questa descrizione deve essere l'esistenza di due stati, quasi stazionari,  $|+\rangle, |-\rangle$  corrispondenti appunto ad oscillazioni attorno alle due posizioni di equilibrio. Questa però non può essere la descrizione realistica del sistema, sappiamo che in un potenziale unidimensionale simmetrico la funzione d'onda dello stato fondamentale deve essere pari, mentre gli stati  $|+\rangle$  e  $|-\rangle$  vanno uno nell'altro per inversione, quindi non sono autostati della parità. Quello che accade quantisticamente è che la particella da una parte della buca può attraversare la barriera di potenziale e passare dall'altra parte, è ciò che si chiama *effetto tunneling*. Impareremo a calcolare questo effetto in seguito. Qui vogliamo solo scrivere l'Hamiltoniana effettiva che descrive questa situazione. Se non ci fosse attraversamento della barriera i due stati dovrebbero essere completamente simmetrici e l'Hamiltoniana sarebbe

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_0 & 0 \\ 0 & E_0 \end{pmatrix} \quad P = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (10.53)$$

Abbiamo anche scritto l'operatore di parità,  $P$ , che scambia i due stati fra loro. L'effetto dell'attraversamento di barriera provoca una sovrapposizione degli stati nelle due regioni ed in corrispondenza gli elementi di matrice dell'Hamiltoniana fuori diagonale non saranno esattamente nulli, ma appunto proporzionali a questa sovrapposizione delle funzioni d'onda

$$H = \begin{pmatrix} E_0 & -\Delta \\ -\Delta & E_0 \end{pmatrix} \quad (10.54)$$

Siamo esattamente nella situazione descritta all'inizio di questo paragrafo, nel caso  $E_1 = 0$ . I due autostati di  $H$  sono

$$|g\rangle = \frac{|+\rangle + |-\rangle}{\sqrt{2}} \equiv |S\rangle \quad |e\rangle = \frac{|-\rangle - |+\rangle}{\sqrt{2}} \equiv |A\rangle \quad (10.55)$$

Siccome sappiamo che lo stato fondamentale deve essere simmetrico in questo caso si deve avere  $\Delta > 0$ , come discusso prima. Dall'espressione esplicita di  $P$ , eq.(10.54), possiamo verificare immediatamente che  $P|g\rangle = |g\rangle P|e\rangle = -|e\rangle$ . Useremo questo modello per la molecola di ammoniaca nel seguito del capitolo per esemplificare l'effetto Stark su sistemi degeneri.

**Esercizio 4.** In meccanica quantistica sappiamo che la scelta delle fasi per uno stato è arbitraria, quello che contano sono i raggi. D'altronde il segno di  $\Delta = \langle +|H|-\rangle$  sembra dipendere dalla scelta della fase dello stato  $|-\rangle$ . Come si concilia questo fatto con l'affermazione che lo stato fondamentale dell'equazione di Schrödinger deve essere simmetrico?

## 10.5 Effetto Stark su oscillatore armonico

Si chiama effetto Stark l'effetto sui livelli energetici di un sistema indotto da un campo elettrico statico uniforme. Tratteremo in dettaglio questo effetto per sistemi più realistici nel seguito, consideriamo ora il caso semplice di un oscillatore armonico.

Il modello è quello di un dipolo oscillante, cioè di una carica  $e$  legata elasticamente.  $q$  indica la coordinata canonica. Il sistema ha un operatore di dipolo elettrico  $d = eq$  e l'interazione col campo è descritta da

$$H = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}m\omega^2q^2 - e\mathcal{E}q \quad (10.56)$$

Riscrivendo il termine di potenziale come

$$\frac{1}{2}m\omega^2q^2 - e\mathcal{E} = \frac{1}{2}m\omega^2 \left( q - \frac{e\mathcal{E}}{m\omega^2} \right)^2 - \frac{1}{2} \frac{e^2\mathcal{E}^2}{m\omega^2} \quad (10.57)$$

e cambiando variabili con la trasformazione canonica

$$P = p \quad Q = q - \frac{e\mathcal{E}}{m\omega^2}$$

l'Hamiltoniana si riscrive

$$H = \frac{1}{2m}P^2 + \frac{1}{2}m\omega^2Q^2 - \frac{1}{2}\frac{e^2\mathcal{E}^2}{m\omega^2} \quad (10.58)$$

ed è chiaro che si ha uno spostamento di tutti i livelli della stessa quantità

$$\Delta E = -\frac{1}{2}\frac{e^2\mathcal{E}^2}{m\omega^2}$$

(10.59)

Verifichiamo questo risultato con la teoria perturbativa.

- Al primo ordine, per parità:

$$\langle n|V|n\rangle = -e\mathcal{E}\langle n|q|n\rangle = 0$$

- Al secondo ordine gli unici stati che contribuiscono sono  $|n+1\rangle, |n-1\rangle$ .

$$\begin{aligned} \langle n|q|n+1\rangle &= \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{2}} \langle n|a|n+1\rangle = \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{1/2} \sqrt{\frac{n+1}{2}} \\ \langle n|q|n-1\rangle &= \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{2}} \langle n|a^\dagger|n-1\rangle = \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{1/2} \sqrt{\frac{n}{2}} \end{aligned}$$

quindi

$$\delta E^{(2)} = \frac{1}{2}\frac{\hbar}{m\omega}(e\mathcal{E})^2 \left[ \frac{n}{\hbar n\omega - \hbar\omega(n-1)} + \frac{n}{\hbar n\omega - \hbar\omega(n+1)} \right] = -\frac{1}{2}\frac{e^2\mathcal{E}^2}{m\omega^2} \quad (10.60)$$

### Osservazioni.

- Il sistema imperturbato ( $\mathcal{E} = 0$ ), è invariante sotto parità e non ha dipolo elettrico, in qualunque stato stazionario.
- Il sistema perturbato *non è invariante sotto parità* ed ha un dipolo elettrico, un dipolo indotto. L'Hamiltoniana (10.58) è invariante sotto la trasformazione  $Q \rightarrow -Q$ , che non è la trasformazione di parità del sistema originario, quindi i suoi autostati sono invarianti, da cui, per uno stato stazionario esatto:

$$\langle \psi|d|\psi\rangle = e\langle \psi|q|\psi\rangle = e\langle \psi|Q|\psi\rangle + e\langle \psi|\frac{e\mathcal{E}}{m\omega^2}|\psi\rangle = \frac{e^2\mathcal{E}}{m\omega^2} \quad (10.61)$$

- Il coefficiente di proporzionalità fra dipolo indotto e campo esterno è la *polarizzabilità*  $\alpha$  del sistema, quindi in questo caso

$$\alpha = \frac{e^2}{m\omega^2}$$

Notiamo che  $\alpha$  ha le dimensioni di una lunghezza al cubo, cioè di un volume.

- L'energia di interazione, misurata dal cambiamento del livello energetico del sistema (10.59) è della forma

$$\Delta E = -\frac{1}{2}\alpha\mathcal{E}^2$$

in accordo con la teoria classica. Notiamo che in questo caso l'energia dello stato diminuisce in accordo con quanto notato prima.

- La relazione

$$\frac{\partial \Delta E}{\partial \mathcal{E}} = -\alpha \mathcal{E}$$

è una verifica del teorema di Hellmann-Feynman:

$$\langle \psi | \frac{\partial H}{\partial \mathcal{E}} | \psi \rangle = -e \langle \psi | q | \psi \rangle = -\alpha \mathcal{E}$$

## 10.6 Interazione di dipolo e polarizzabilità.

Vediamo come i risultati ottenuti nel paragrafo precedente per il dipolo si generalizzano ad un sistema qualunque in interazione di dipolo elettrico, in particolare ad un atomo. L'Hamiltoniana dia interazione elettrostatica di un sistema di cariche  $e_a$  in un potenziale elettrostatico esterno  $\Phi$  si scrive

$$V = \sum_a e_a \Phi(\mathbf{q}_a) \quad (10.62)$$

Supponiamo che il sistema sia “piccolo” e distribuito attorno a una posizione  $\mathbf{R}$  nel nostro sistema di coordinate. Allora posto  $\mathbf{q}_a = \mathbf{R} + \mathbf{x}_a$  possiamo sviluppare in serie la (10.62) limitandoci al primo ordine in  $\mathbf{x}$

$$V \simeq \sum_a e_a \Phi(\mathbf{R}) - \sum_a e_a \mathbf{x}_a \cdot \mathbf{E}(\mathbf{R}) + \mathcal{O}\left(a^2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial R^2}\right) \quad (10.63)$$

L'approssimazione è buona quando il termine trascurato è piccolo.

In questo paragrafo ci limiteremo allo studio di sistemi globalmente neutri, ad atomi, una generalizzazione di questa discussione ed alcune precisazioni saranno svolte nel capitolo 14. Per un atomo il primo termine nella (10.63) è nullo. Nel secondo termine il fattore che contiene le variabili del sistema,  $\mathbf{x}_a$ , ha un'importante proprietà: non dipende dalla scelta dell'origine delle coordinate, infatti per traslazione

$$\mathbf{x}_a \rightarrow \mathbf{x}_a + \mathbf{a} \quad \Rightarrow \quad \sum_a e_a \mathbf{x}_a \rightarrow \sum_a e_a \mathbf{x}_a + \sum_a e_a \mathbf{a} = \sum_a e_a \mathbf{x}_a$$

descrive quindi una proprietà intrinseca del sistema, come è noto questa quantità si chiama *dipolo* ed è definita da

$$\mathbf{d} = \sum_a e_a \mathbf{x}_a \quad (10.64)$$

In effetti è facile vedere che il dipolo del sistema si può scrivere in termini delle sole coordinate elettroniche rispetto al nucleo:

$$\sum_a e_a \mathbf{x}_a = \sum_{el} -|e| x_{el} + Z|e| \mathbf{x}_N = -|e| \sum_{el} (\mathbf{x}_{el} - \mathbf{x}_N)$$

In pratica è come scegliere il nucleo nell'origine del sistema di coordinate. In questo modo la (10.64) prende la forma che abbiamo usato anche nel paragrafo precedente

$$\mathbf{d} = e \sum_{el} \mathbf{x}_a \quad (10.65)$$

L'Hamiltoniana di interazione (10.63) si riscrive nella forma:

$$V = -\mathbf{d} \cdot \mathcal{E} \quad (10.66)$$

dove  $\mathbf{d}$  è il dipolo elettrico del sistema ed  $\mathcal{E}$  il campo elettrico calcolato nell'origine, cioè per le coordinate nucleari.

### Proprietà sotto parità.

Supponiamo che l'Hamiltoniana  $H$  sia invariante sotto parità. Esplicitamente questo significa che esiste un operatore unitario  $P$  nello spazio di Hilbert, la cui azione sulle variabili posizione  $\mathbf{x}_a$  è

$$P\mathbf{x}_a P^\dagger = -\mathbf{x}_a \quad P^\dagger = P^{-1} \quad (10.67)$$

e che commuta con l'Hamiltoniana

$$[P, H] = 0 \quad (10.68)$$

Dalla (10.68) discende che  $P$  è diagonalizzabile simultaneamente a  $H$ , cioè fra i numeri quantici degli autostati di  $H$  possiamo annoverare anche gli autovalori di  $P$ . Poichè  $P^2 = 1$  gli autovalori di  $P$ ,  $\eta_P$ , possono essere solo  $\pm 1$ .

Il valor medio dell'operatore di dipolo su *qualunque* autostato della parità è nullo. Infatti

$$\begin{aligned} \langle \psi | \mathbf{d} | \psi \rangle &\equiv \langle \psi | P^{-1} P \mathbf{d} P^{-1} P | \psi \rangle \langle \psi | P^\dagger P \mathbf{d} P^\dagger P | \psi \rangle \\ &= -|\eta_P|^2 \langle \psi | \mathbf{P} \mathbf{d} P^\dagger | \psi \rangle = -\langle \psi | \mathbf{d} | \psi \rangle \end{aligned} \quad (10.69)$$

In generale, a meno di degenerazioni accidentali, due autostati di  $H$  con valori di  $\eta_P$  differente non sono degeneri in energia, cioè appartengono ad autovalori differenti di  $H$ , in questo senso possiamo dire, genericamente, che ogni autostato di  $H$  ha parità definita e quindi: il valor medio del dipolo elettrico su un qualunque autostato dell'Hamiltoniana è nullo:

$$\langle \psi_0 | \mathbf{d} | \psi_0 \rangle = 0 \quad (10.70)$$

Come abbiamo detto l'unica eccezione a questo teorema è la presenza di una degenerazione accidentale dell'Hamiltoniana: ad esempio gli stati  $s$  e  $p$  in un potenziale coulombiano hanno parità opposta ma la stessa energia. Bisogna ora distinguere fra modelli vari e realtà fisica: in natura, almeno al livello di energie di cui ci occuperemo in questo testo, l'unica vera interazione è quella elettromagnetica: comunque complicato sia il sistema l'Hamiltoniana di base è quella elettromagnetica e questa è **invariante sotto parità**.

Se poi andiamo ad indagare con cura, cosa che in una certa misura faremo nel seguito del capitolo, in natura *non esistono* degenerazioni accidentali, ad esempio nello stesso atomo di idrogeno esistono altri termini nell'Hamiltoniana, oltre a quello coulombiano, che rimuovono la degenrazione. Questo non è un teorema ma è da una parte buon senso<sup>3</sup> dall'altra una constatazione: i sistemi reali sono atomi e molecole e questi sistemi, per via di varie correzioni come l'interazione fra spin e momento orbitale, correzioni relativistiche e quant'altro, non presentano degenerazione accidentale *esatta*. Alcuni sistemi però presentano una degenerazione *approssimata*, come l'atomo di idrogeno o alcune molecole. Questa circostanza permette di definire approssimativamente, in certe condizioni, un dipolo elettrico "intrinseco" del sistema, ed in questo senso si parla di "dipolo del sistema".

Dal punto di vista osservabile un dipolo è definito dalla risposta del sistema ad una variazione infinitesima di un campo elettrico, formalmente

$$\mathbf{D} = -\frac{\partial E}{\partial \mathcal{E}} \quad (10.71)$$

$E$  è l'energia del sistema in presenza di campo. Se

$$\lim_{\mathcal{E} \rightarrow 0} \mathbf{D} = \mathbf{D}_0 \neq 0 \quad (10.72)$$

si dice che il sistema ha un dipolo intrinseco,  $\mathbf{D}_0$ . Il termine quadratico in  $\mathcal{E}$  produce invece un dipolo proporzionale a  $\mathcal{E}$  e questo viene chiamato dipolo indotto.

Si tratta quindi di studiare come cambiano i livelli energetici dell'Hamiltoniana in presenza di un campo esterno, l'insieme di questi fenomeni prende il nome di effetto Stark.

<sup>3</sup>Suffragato dall'analisi fatta nel paragrafo precedente: in una Hamiltoniana generica si ottiene degenerazione solo con un aggiustamento a mano dei parametri.

### Effetto Stark.

Supponiamo che lo stato sia non degenere e che gli elementi di matrice di  $V$  siano nulli fra stati con energia  $E_0$ , cosa che si verifica di sicuro se il sistema, in assenza di campo elettrico, è invariante sotto parità, eq.(10.70). Possiamo allora applicare le formule per la teoria perturbativa su stati non degeneri. Il primo contributo non nullo al valore dell'energia si ha al secondo ordine in  $V$

$$\delta E^{(2)} = \sum'_n \langle \psi_0 | \mathbf{d} \cdot \mathcal{E} | n \rangle \frac{1}{E_0 - E_n} \langle n | \mathbf{d} \cdot \mathcal{E} | \psi_0 \rangle \equiv -\frac{1}{2} \alpha_{ij} \mathcal{E}_i \mathcal{E}_j \quad (10.73)$$

dove si è definito il tensore di polarizzazione:

$$\alpha_{ij} = \sum'_n \langle \psi_0 | d_i | n \rangle \frac{1}{E_n - E_0} \langle n | d_j | \psi_0 \rangle + (j \leftrightarrow i) \quad (10.74)$$

L'assenza del termine lineare in  $\mathcal{E}$  significa che non si ha dipolo intrinseco. Si ha invece un dipolo indotto:

$$\mathbf{D} = -\frac{\partial E}{\partial \mathcal{E}} \Rightarrow D_i = \alpha_{ij} \mathcal{E}_j \quad (10.75)$$

Il termine è appropriato: classicamente è dovuto alla deformazione del sistema in presenza del campo, quantisticamente è proprio il valor medio dell'operatore di dipolo sullo stato modificato dalla presenza del campo. Questo, come nel caso dell'oscillatore, può essere verificato in due modi

- Dal teorema di Hellmann-Feynman. Usando  $H = H_0 - \mathbf{d} \cdot \mathcal{E}$ :

$$\alpha_{ij} \mathcal{E}_j = -\frac{\partial E}{\partial \mathcal{E}_i} = -\langle \psi | \frac{\partial H}{\partial \mathcal{E}_i} | \psi \rangle = \langle \psi | d_i | \psi \rangle \quad (10.76)$$

- Calcolo esplicito. Scrivendo lo stato perturbato al primo ordine come  $|\psi_0\rangle + |\psi_1\rangle$ :

$$|\psi_1\rangle = \sum'_n |n\rangle \frac{1}{E_0 - E_n} \langle n | - d_k \mathcal{E}_k | \psi_0 \rangle = \sum'_n |n\rangle \frac{\langle n | d_k | \psi_0 \rangle}{E_n - E_0} \mathcal{E}_k$$

si ha per il valor medio del dipolo:

$$\begin{aligned} D_i &= (\langle \psi_1 | + \langle \psi_0 |) d_i (|\psi_0\rangle + |\psi_1\rangle) \simeq \langle \psi_1 | d_i | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | d_i | \psi_1 \rangle \\ &= \sum'_n \frac{1}{E_n - E_0} \mathcal{E}_k [ \langle \psi_0 | d_k | n \rangle \langle n | d_i | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | d_i | n \rangle \langle n | d_k | \psi_0 \rangle ] = \alpha_{ij} \mathcal{E}_k \end{aligned}$$

Come si vede dalle formule precedenti l'ordine di grandezza per l'effetto considerato è

$$\alpha \sim \frac{e^2 a^2}{\Delta E} \quad [\alpha] = \text{cm}^3$$

Se l'energia di legame è di tipo eletrostatico ci si aspetta  $\Delta E \sim e^2/a$  e quindi  $\alpha \sim a^3$ , cioè la polarizzabilità è proporzionale al volume del sistema.

### Osservazione

Il tensore  $\alpha_{ij}$  è simmetrico. Possiamo decomporlo in una parte proporzionale all'identità ed in una parte a traccia nulla:

$$\alpha_{ij} = \alpha_{kk} \frac{1}{3} \delta_{ij} + \left( \alpha_{ij} - \alpha_{kk} \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) \equiv \alpha \delta_{ij} + \beta_{ij} \quad (10.77a)$$

$$\alpha = \frac{2}{3} \sum'_n \langle \psi_0 | d_i | n \rangle \frac{1}{E_n - E_0} \langle n | d_i | \psi_0 \rangle \quad (10.77b)$$

L'operatore che compare nella (10.77b)

$$\sum'_n d_i |n\rangle \frac{1}{E_n - E_0} \langle n| d_i$$

è ovviamente invariante sotto rotazioni perchè la somma è effettuata su tutti gli stati, quindi su tutte le proiezioni del momento angolare degli stati  $|n\rangle$  e le energie  $E_n$  sono supposte non dipendere da  $J_z$ , cioè il sistema è invariante sotto rotazioni.

Nel multipletto di momento angolare a cui appartiene  $|\psi_0\rangle$  allora, per il teorema di Wigner-Eckart, questo operatore deve essere un multiplo dell'identità, vale a dire il valore di  $\alpha$  sullo stato  $|\psi_0\rangle = |n, J, j_z\rangle$ , non dipende dalla proiezione  $J_z$  del momento angolare.

Il tensore  $\beta_{ij}$  d'altro canto è un tensore simmetrico a traccia nulla, quindi trasforma secondo la rappresentazione  $J = 2$  di  $SO(3)$ . Sempre dal teorema di Wigner-Eckart segue che i suoi elementi di matrice, nel multipletto di momento angolare cui appartiene  $\psi_0$  sono proporzionali a  $J_i J_k + J_k J_i - \frac{2}{3} \mathbf{J}^2 \delta_{ij}$ . quindi se chiamiamo asse  $z$  la direzione di  $\mathcal{E}$  e quantizziamo secondo questo asse, la separazione indotta sui sottolivelli al variare di  $J_z$  ha la forma

$$\delta E(J, J_z) = \frac{1}{2} \mathcal{E}^2 \left[ \alpha + B \left( J_z^2 - \frac{1}{3} J(J+1) \right) \right] \quad (10.78)$$

Notiamo che  $\alpha$  rappresenta il baricentro dello spostamento energetico: fare la traccia è la stessa cosa che sommare su  $J_z$  quindi la somma sui vari termini proporzionali a  $B$  si annulla, il che si può verificare anche direttamente notando che

$$\frac{1}{2J+1} \sum_{J_z=-J}^{J_z=+J} J_z^2 = \frac{1}{3} J(J+1)$$

Notiamo infine che gli stati con  $J_z$  opposto sono degeneri. Questa è una conseguenza del fatto che l'Hamiltoniana totale, compresa la perturbazione, è invariante per riflessioni attorno ad un piano passante per l'asse  $z$ , es. il piano  $xz$ . In questa operazione la proiezione  $J_z$  del momento angolare cambia segno, quindi due stati che differiscono per il segno di  $J_z$  sono necessariamente degeneri.

C'è una differenza fondamentale fra il caso dell'oscillatore armonico e quello generale. In virtù delle regole di selezione per un oscillatore a partire da uno stato  $|n\rangle$  sono raggiungibili, con elementi di matrice di dipolo, solo gli stati  $|n \pm 1\rangle$  ciò significa, come è esplicitamente messo in evidenza nella (10.60), che solo un denominatore di energia compare:  $E_n - E_{n-1} = \hbar\omega$ . Sappiamo che le transizioni elettromagnetiche in un sistema sono regolate appunto dalle differenze di energie dei livelli e, come vedremo, le ampiezze di probabilità di transizione sono determinate, in approssimazione di dipolo elettrico, dagli elementi di matrice di dipolo. Identificando i salti energetici con le righe spettrali di un sistema, vediamo che alla polarizzabilità di un oscillatore contribuisce una sola riga spettrale, l'unica presente in approssimazione di dipolo, mentre per un sistema generico la polarizzabilità è legata a molte righe. Da un punto di vista classico questo è legato al fatto che un sistema generico non è armonico. È chiaro che un campo elettrico statico è il caso limite a frequenza nulla di un campo oscillante del tipo  $\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 \cos \omega_0 t$ . Le transizioni indotte da questo tipo di campo, un'onda piana elettromagnetica, sono legate alle righe spettrali, quindi per un certo verso la polarizzabilità di un sistema è uno dei parametri più semplici che descrivono la complessità di un sistema.

### 10.6.1 Effetto Stark su livelli quasi degeneri.

Vediamo ora come cambiano le considerazioni precedenti in presenza di livelli (quasi) degeneri. L'esempio più semplice è ancora un sistema a due livelli, precisamente la molecola di ammoniaca descritta alla fine del paragrafo 10.4.

Nel legame molecolare azoto-idrogeno l'atomo di azoto è elettronegativo e tende ad attrarre gli elettroni degli atomi di idrogeno. In una situazione come quella rappresentata

nella figura 10.2 la distribuzione di carica è asimmetrica rispetto al piano  $xy$ , il momento di dipolo sugli stati  $|+\rangle, |-\rangle$  sarà quindi non nullo, poniamo

$$d = \langle +|ez|+ \rangle \quad -d = \langle -|ez|- \rangle \quad \langle +|ez|- \rangle = 0 \quad (10.79)$$

il segno relativo fra i due termini è obbligatorio. Fisicamente è dovuto al fatto che quando l'azoto inverte la posizione rispetto al piano l'asimmetria di carica diventa di segno opposto, matematicamente è dovuto al fatto che gli stati  $|-\rangle$  sono ottenuti dagli stati  $|+\rangle$  attraverso l'operazione di parità<sup>4</sup> definita nella (10.53). Per riflessione attorno al piano  $xy$ ,  $z \rightarrow -z$  quindi

$$\langle -|ez|- \rangle = \langle +|P^\dagger ezP|+ \rangle = -\langle +|ez|+ \rangle$$

come scritto nella (10.79). Analogamente, assumendo che con la nostra scelta delle fasi gli elementi di matrice siano reali:

$$x = \langle +|ez|- \rangle = \langle -|ez|+ \rangle = -x^* = -x$$

che è l'ultima uguaglianza scritta nella (10.79).

Notiamo che gli stati  $|+\rangle, |-\rangle$  non sono autostati dell'Hamiltoniana, quindi la (10.79) non è in contraddizione con l'affermazione generale (10.70). Possiamo anzi facilmente verificare che per gli autostati della parità e dell'Hamiltoniana,  $|g\rangle, |e\rangle$ , v. eq.(10.55),

$$\langle g|ez|g \rangle = 0 = \langle e|ez|e \rangle$$

Supponiamo ora che sia presente un campo elettrico diretto lungo l'asse  $z$ , gli elementi di matrice dell'Hamiltoniana diventano:

$$H = \begin{pmatrix} E_0 - d\mathcal{E} & -\Delta \\ -\Delta & E_0 + d\mathcal{E} \end{pmatrix} \quad (10.80)$$

Questa Hamiltoniana non commuta più con la parità  $z \rightarrow -z$  ovviamente. La (10.80) è esattamente il modello studiato nel paragrafo 10.4 con  $E_1 \rightarrow d\mathcal{E}$ , e possiamo quindi scrivere direttamente autovalori ed autostati, che indicheremo con  $|g\rangle_{\mathcal{E}}, |e\rangle_{\mathcal{E}}$  per chiarezza

$$E = E_0 \mp \sqrt{\Delta^2 + (d\mathcal{E})^2} \quad (10.81a)$$

$$|g\rangle_{\mathcal{E}} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \quad |e\rangle_{\mathcal{E}} = \begin{pmatrix} -\sin \frac{\theta}{2} \\ \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \quad \tan \theta = \frac{\Delta}{d\mathcal{E}} \quad (10.81b)$$

Dalle (10.81) si capisce bene con quale meccanismo possa nascere un effetto Stark lineare e quindi una, apparente, violazione della (10.70). Per campi elettrici grandi, in modo che  $d\mathcal{E} \gg \Delta$  gli autovalori ed autostati diventano ( $\theta \rightarrow 0$ ):

$$E = E_0 \mp d\mathcal{E} \quad |g\rangle_{\mathcal{E}} = |+\rangle \quad |e\rangle_{\mathcal{E}} = |-\rangle \quad (10.82)$$

Classicamente si può dire che nella molecola l'atomo di azoto si "allinea" col campo elettrico, o che il dipolo del sistema si allinea col campo elettrico. In questo regime si ha

$$\mathcal{E}\langle g|ez|g \rangle_{\mathcal{E}} \simeq \langle +|ez|+ \rangle = d \quad \mathcal{E}\langle e|ez|e \rangle_{\mathcal{E}} \simeq \langle -|ez|- \rangle = -d \quad (10.83)$$

e a tutti gli effetti il sistema si comporta come se avesse un dipolo permanente.

Per piccoli campi però, cioè per  $d\mathcal{E} \rightarrow 0$ , (supponiamo  $d\mathcal{E} > 0, \theta \rightarrow \pi/2$ ):

$$E \rightarrow E_0 \mp \left( \Delta + \frac{1}{2} \frac{d^2\mathcal{E}^2}{\Delta} \right) \quad |g\rangle_{\mathcal{E}} \simeq |g\rangle \quad |e\rangle_{\mathcal{E}} \simeq |e\rangle \quad (10.84)$$

<sup>4</sup>L'operazione di riflessione attorno al piano  $xy$  in realtà è la combinazione di una operazione di parità e di una rotazione di 180 gradi attorno all'asse  $z$ , per brevità chiamiamo parità anche questa operazione, stiamo assumendo in ogni caso che le rotazioni attorno all'asse  $z$  siano una simmetria del sistema e questo, quindi, non influenza la nostra discussione.

si ha quindi, correttamente, un effetto Stark quadratico e la polarizzabilità degli stati è data da:

$$\alpha_g = \frac{d^2}{\Delta} \quad \alpha_e = -\frac{d^2}{\Delta} \quad (10.85)$$

Possiamo anche verificare le (10.85) direttamente. Per  $d\mathcal{E} \rightarrow 0^+$   $\theta \rightarrow \frac{\pi}{2} - \frac{d\mathcal{E}}{\Delta}$  e

$$|g\rangle_{\mathcal{E}} \simeq \frac{1}{\sqrt{2}} \left( (1 + \frac{d\mathcal{E}}{2\Delta}) |+\rangle + (1 - \frac{d\mathcal{E}}{2\Delta}) |-\rangle \right) \quad (10.86a)$$

$$|e\rangle_{\mathcal{E}} \simeq \frac{1}{\sqrt{2}} \left( (1 - \frac{d\mathcal{E}}{2\Delta}) |-\rangle - (1 + \frac{d\mathcal{E}}{2\Delta}) |+\rangle \right) \quad (10.86b)$$

Calcolando il valor medio di  $ez$  sugli stati (10.86) si ottiene

$${}_{\mathcal{E}}\langle g | ez | g \rangle_{\mathcal{E}} = \frac{d^2}{\Delta} \mathcal{E} \quad {}_{\mathcal{E}}\langle e | ez | e \rangle_{\mathcal{E}} = -\frac{d^2}{\Delta} \mathcal{E} \quad (10.87)$$

in accordo con la (10.85). Notiamo che lo stato eccitato ha momento di dipolo indotto contrario a quello di  $\mathcal{E}$ , cioè si comporta, in campo elettrico, come un materiale diamagnetico in campo magnetico. Questo non deve stupire: la polarizzabilità è definita positiva solo per lo stato fondamentale.

Un meccanismo simile a quello qui descritto avviene per tutti i sistemi che presentano un “dipolo permanente”. Ad esempio vedremo nel paragrafo successivo che trascurando la separazione fra gli stati  $s$  e  $p$  in un atomo di idrogeno, assumendo cioè presente la sola interazione coulombiana, il sistema è degenere e, ad esempio, il livello  $n = 2$  ha un effetto Stark lineare, nel compimento 10.H verrà calcolato l’effetto Stark tenendo conto delle correzioni relativistiche e si constaterà che per piccoli campi l’effetto è quadratico in  $\mathcal{E}$ .

## 10.7 Effetto Stark sul livello n=2 dell’atomo di Idrogeno.

Un esempio tipico in cui può essere illustrata la teoria delle perturbazioni su livelli degeneri è l’effetto Stark sul primo livello eccitato dell’atomo di idrogeno.

Effettueremo il calcolo standard e poi commenteremo sul significato e l’approssimazione di quanto fatto.

Per  $n = 2$  si ha, in approssimazione non relativistica, un livello 4 volte degenere, con la notazione convenzionale gli stati sono

$$|2s\rangle \quad |2p,0\rangle \quad |2p,\pm 1\rangle \quad (10.88)$$

Scegiamo l’asse di quantizzazione del momento angolare lungo la direzione,  $z$ , del campo elettrico. L’Hamiltoniana di interazione è

$$V = -ez\mathcal{E} \quad (10.89)$$

### Regole di selezione.

Per calcolare gli elementi di matrice di  $V$  osserviamo che esistono le seguenti regole di selezione:

- 1)  $V$  è dispari sotto parità, quindi connette solo stati a parità diversa, quindi sono diversi da zero solo gli elementi di matrice fra lo stato  $s$  e gli stati  $p$ .
- 2)  $V$  commuta con  $L_z$  quindi non connette stati ad  $L_z$  differente.

Dalle due osservazioni precedenti discende che l’unico elemento di matrice eventualmente non nullo è

$$\langle 2s | V | 2p, 0 \rangle$$

ed il suo complesso coniugato. Usando la forma esplicita delle funzioni d'onda, in unità atomiche:

$$\psi_{2s} = \frac{1}{\sqrt{8\pi}} e^{-r/2} \left(1 - \frac{r}{2}\right) \quad \psi_{2p,0} = \frac{1}{2\sqrt{6}} r e^{-r/2} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \equiv \frac{1}{2\sqrt{8\pi}} z e^{-r/2}$$

Si ha, ricordando che la media angolare di  $\cos^2 \theta$  è  $\frac{1}{3}$ :

$$\begin{aligned} \langle 2s | V | 2p, 0 \rangle &= -e\mathcal{E} \frac{1}{16\pi} \int d\Omega r^2 dr e^{-r} z^2 \left(1 - \frac{r}{2}\right) = \\ &= -e\mathcal{E} \frac{1}{16\pi} \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty dr r^4 \left(1 - \frac{r}{2}\right) e^{-r} = -e\mathcal{E} \frac{1}{12} (4! - \frac{1}{2} 5!) = 3e\mathcal{E} \end{aligned}$$

In unità normali  $\langle 2s | V | 2p, 0 \rangle = 3e\mathcal{E}a$ . La matrice  $H$  sulla varietà  $(2s, 2p)$  si scrive allora, ordinando gli stati con  $|2s\rangle, |2p, 0\rangle, |2p, 1\rangle, |2p, -1\rangle$

$$\begin{pmatrix} E_2 & 3\mathcal{E}a & 0 & 0 \\ 3\mathcal{E} & E_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_2 \end{pmatrix} \quad (10.90)$$

Come preannunciato il campo elettrico non rimuove completamente la degenerazione. Gli stati  $|2s\rangle, |2p, 0\rangle$  sono mescolati fra loro. Le correzioni perturbative ad  $E_2$  si ottengono dall'equazione secolare

$$\det \begin{pmatrix} -\varepsilon_2 & 3ea\mathcal{E} \\ 3ea\mathcal{E} & -\varepsilon_2 \end{pmatrix} = 0$$

e sono

$$\varepsilon_2 = \pm 3ea\mathcal{E}$$

Ed è facile vedere che gli autostati si ottengono come somma e differenza dei due stati di partenza. La situazione finale è allora

$$\begin{aligned} |2p, \pm 1\rangle & \quad E = E_2 \\ |A\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (|2s\rangle + |2p, 0\rangle) & \quad E = E_2 - 3ea\mathcal{E} \\ |B\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (|2s\rangle - |2p, 0\rangle) & \quad E = E_2 + 3ea\mathcal{E} \end{aligned}$$

Vediamo quindi che siamo in presenza di un effetto Stark *lineare*. Possiamo verificare che gli autostati  $|A\rangle, |B\rangle$  hanno un dipolo medio non nullo, cosa permessa visto che non sono autostati della parità:

$$\begin{aligned} \langle A | z | A \rangle &\simeq \frac{1}{2} (\langle 2s | z | 2p, 0 \rangle + \langle 2p, 0 | z | 2s \rangle) = -3a \\ \langle B | z | B \rangle &\simeq -\frac{1}{2} (\langle 2s | z | 2p, 0 \rangle + \langle 2p, 0 | z | 2s \rangle) = +3a \end{aligned}$$

### Osservazioni.

Dal calcolo fatto vediamo che il livello  $n = 2$  si separa in 3 livelli con distanza relativa  $3a\mathcal{E}$ . Poiché  $a \simeq 0.5 \cdot 10^{-8}$  cm, misurando  $\mathcal{E}$  in V/cm si ha una separazione

$$3\mathcal{E}ea \simeq 1.5 \cdot 10^{-8} \mathcal{E} \text{ eV}$$

che per campi “ragionevoli”,  $\mathcal{E} \ll 10^9$  V/cm, è piccola e quindi la teoria perturbativa funziona.

Lo schema adottato è ragionevole nella misura in cui il livello di partenza sia effettivamente degenere. In realtà ci sono degli effetti che stiamo trascurando:

- 1) Si verifica, come è da aspettarsi, che la separazione cresce con il numero quantico principale,  $\delta E \sim n^2$ , questo perchè il raggio dell'orbita cresce come  $n^2$ .
- 2) L'effetto del secondo ordine è  $V^2/\Delta E$ . Per grandi campi e livelli eccitati questo contributo cresce in importanza, poichè le differenze di energia fra i livelli,  $\Delta E$ , diminuiscono.
- 3) L'interazione relativistica fra il momento angolare orbitale e lo spin produce una disintegrazione del livello  $2p$ , in pratica  $L$  non è un buon numero quantico ed i livelli sono distinti dall'autovalore di  $j^2$ , con  $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$ . Questa correzione rimuove parzialmente la degenerazione e si ha un livello con  $j = 3/2$  e un livello con  $j = 1/2$ . In questa approssimazione lo stato  $2s_{1/2}$  resta degenere con lo stato  $2p_{1/2}$ . Abbiamo trascurato questo effetto nel calcolo. La separazione di cui stiamo parlando si chiama di struttura fine, e, come ordine di grandezza, è circa  $4.5 \cdot 10^{-5}$  eV. La trattazione che abbiamo dato è corretta per campi abbastanza grandi da trascurare la separazione di struttura fine.
- 4) Per campi più deboli ci sono ancora altri effetti da considerare, da una parte si ha una, piccola, interazione fra il momento magnetico nucleare e quello elettronico, dall'altra correzioni indotte da processi virtuali di emissione e assorbimento di fotoni, provocano una separazione fra il livello  $2s_{1/2}$  e  $2p_{1/2}$ . La separazione dei livelli, detta *Lamb shift*, è circa  $10^{-6}$  eV, per l'esattezza sul livello  $n = 2$  la separazione Stark diventa confrontabile con il Lamb shift per campi di circa 475 V/cm. Questo significa che in questo regime e per campi più piccoli, l'effetto Stark deve diventare quadratico, una situazione già incontrata nel caso di un sistema a due livelli.

## 10.8 Stato fondamentale dell'Elio.

Come seconda semplice applicazione della teoria perturbativa proviamo a calcolare il contributo all'energia dello stato fondamentale dell'elio trattando la repulsione eletrostatica degli elettroni come perturbazione. In questo paragrafo useremo unità atomiche

$$a = \frac{\hbar^2}{me^2} \quad E_0 = \frac{me^4}{\hbar^2} = 2Ry \simeq 27.2 \text{ eV}$$

In queste unità per l'atomo di idrogeno

$$E_n = -\frac{1}{2n^2}$$

Consideriamo per l'elio una Hamiltoniana del tipo:

$$H = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (10.91)$$

L'ultimo termine nella (10.91) è la perturbazione.

Limitando l'interazione alla forma (10.91) abbiamo trascurato diversi termini, oltre a tutti i tipi di correzione relativistica abbiamo trascurato l'effetto di massa finita del nucleo: questa correzione è presente in modo non banale in questo sistema perchè siamo in presenza di un problema a 3 corpi e non ci si può in generale ridurre ad un sistema in campo esterno fisso usando la massa ridotta, come nel caso idrogenoide. Ci aspettiamo per questo effetto una correzione dell'ordine di  $m/M \sim 10^{-3}$  dove  $m$  è la massa dell'elettrone e  $M$  la massa nucleare. Questo ed altri effetti saranno trattati in dettaglio in un capitolo successivo.

Un altro problema non banale è capire in quale spazio di Hilbert stiamo facendo teoria perturbativa. L'Hamiltoniana imperturbata

$$H_0 = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2}$$

è quella di due elettroni indipendenti in un campo centrale. Finora abbiamo sempre trattato problemi di singola particella e lo spazio di Hilbert del sistema era descritto dalle funzioni d'onda  $\psi(\mathbf{x})$  della particella. Come vedremo quantisticamente ci sono dei vincoli agli stati ammissibili nello spazio di Hilbert anche per particelle indipendenti. Usando la teoria delle perturbazioni al primo ordine l'unico stato che serve è lo stato di partenza,  $|\psi_0\rangle$ . Come vedremo in questo caso lo stato fondamentale del sistema imperturbato è descritto da una funzione d'onda che è semplicemente il prodotto delle funzioni d'onda dei singoli elettroni.

Per il singolo elettrone nella Hamiltoniana imperturbata, idrogenoide, i livelli energetici sono dati da  $E_{sing} = -\frac{1}{2}Z^2$ . Come spiegato lo stato fondamentale del sistema imperturbato è descritto dal prodotto delle funzioni d'onda dei singoli elettroni nel fondamentale, cioè

$$|\psi_0\rangle = |1s_1 1s_2\rangle \quad \psi_{1s} = R_{1s} Y_{00} \quad R_{1s} = 2Z^{3/2} e^{-Zr} \quad Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (10.92)$$

corrispondente ad un'energia imperturbata

$$E_0 = 2E_{sing} = -Z^2$$

Al primo ordine perturbativo lo spostamento del livello fondamentale è, usando le (10.92),

$$\langle \psi_0 | V | \psi_0 \rangle = \int d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \left[ \frac{4Z^3}{4\pi} e^{-2Zr_1} \right] \left[ \frac{4Z^3}{4\pi} e^{-2Zr_2} \right] \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (10.93)$$

Posto  $2Z\mathbf{r}_i = \mathbf{x}_i$

$$\langle \psi_0 | V | \psi_0 \rangle = \frac{1}{(4\pi)^2} \frac{Z}{2} \int d^3 x_1 d^3 x_2 e^{-|\mathbf{x}_1|} e^{-|\mathbf{x}_2|} \frac{1}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \quad (10.94)$$

Questo integrale ha la forma di un'autoenergia elettrostatica per una distribuzione di carica  $\rho = e^{-r}$ :

$$U_{es} = \frac{1}{2} \int d^3 \mathbf{x}_1 d^3 \mathbf{x}_2 \rho(x_1) \frac{1}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \rho(\mathbf{x}_2)$$

Indicando con  $V(x_1)$  il potenziale creato nel punto  $\mathbf{x}_1$  dalla densità  $\rho(\mathbf{x}_2)$  ed usando il risultato  $V = Q(r)/r$  per una distribuzione sferica di carica:

$$U_{es} = \int d^3 \mathbf{x}_1 \rho(\mathbf{x}_1) V(\mathbf{x}_1) = \int d^3 \mathbf{x}_1 \rho(\mathbf{x}_1) \frac{1}{|\mathbf{x}_1|} Q(\mathbf{x}_1)$$

Passando a coordinate radiali,  $x_1 = |\mathbf{x}_1|$ ,  $x_2 = |\mathbf{x}_2|$ :

$$Q(\mathbf{x}_1) = 4\pi \int_0^{x_1} dx_2 e^{-x_2} x_2^2 = (4\pi)[2 - e^{-x_1}(2 + 2x_1 + x_1^2)]$$

$$U_{es} = (4\pi)^2 \int dx_1 e^{-x_1} x_1 [2 - e^{-x_1}(2 + 2x_1 + x_1^2)] = (4\pi)^2 \frac{5}{8}$$

Quindi

$$\langle \psi_0 | V | \psi_0 \rangle = Z \frac{5}{8} \quad (10.95)$$

Da cui:

$$E \sim -\frac{1}{2}2Z^2 + Z \frac{5}{8} = -[Z^2 - \frac{5}{8}Z] \sim -2.75 \text{ a.u.} \quad E_{exp} \simeq -78.9 \text{ eV} = -2.90 \text{ a.u.}$$

Dal punto di vista sperimentale la cosa più semplice da misurare è il potenziale di ionizzazione, cioè l'energia necessaria a estrarre un elettrone legato. L'elettrone che rimane legato fa parte di un sistema idrogenoide, quindi l'energia di ionizzazione è

$$I = -\frac{1}{2}Z^2 - E \quad (10.96)$$

È bene usare sistemi diversi per fare lo stesso calcolo, in questo modo ci si può familiarizzare con altri strumenti di calcolo: nel complemento 10.A il calcolo precedente è rifatto usando le trasformate di Fourier.

## 10.9 Interazione $LS$ .

Come abbiamo visto nel capitolo precedente le correzioni relativistiche al moto di una particella in un campo elettrico esterno introducono una interazione del tipo

$$V = A \mathbf{\ell} \cdot \mathbf{s} \quad (10.97)$$

Per un campo a simmetria centrale  $A$  è una funzione della sola coordinata radiale  $r$ .

Come vedremo nello studio dei sistemi atomici lo stesso termine di interazione si può scrivere nel caso di molte particelle,  $\mathbf{L}$  e  $\mathbf{S}$  rappresenteranno il momento angolare totale del sistema ed il suo spin. Per quanto riguarda la teoria perturbativa l'unica cosa che qui interessa è che  $L$  e  $S$  siano buoni numeri quantici, cioè siano conservati dalla Hamiltoniana imperturbata  $H_0$ .

Queste ipotesi sono sicuramente verificate se  $H_0$  è invariante sotto rotazioni delle sole variabili spaziali e non dipende dallo spin. Ogni livello energetico, in assenza di degenerazioni accidentali, ha allora una degenrazione  $(2L+1)(2S+1)$ . Uno stato stazionario sarà individuato da un numero quantico  $n$  che individua il livello e dai numeri quantici relativi ad  $\mathbf{L}$  e  $\mathbf{S}$ :

$$|\psi\rangle = |n, L, L_z, S, S_z\rangle \quad (10.98)$$

Per calcolare l'effetto della perturbazione (10.97) dobbiamo applicare la teoria delle perturbazioni su stati degeneri, il che significa diagonalizzare l'operatore  $V$  sul sottospazio descritto dagli stati (10.98) ad  $n$  fisso.

In questo caso il calcolo è molto semplice in quanto

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2} (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) \quad (10.99)$$

L'Hamiltoniana è invariante sotto rotazioni, quindi  $J$  è un buon numero quantico.  $L, S$  lo sono per ipotesi, quindi se scriviamo gli stati come autostati di  $\mathbf{J}^2, J_z$ , abbiamo automaticamente diagonalizzato l'Hamiltoniana. I coefficienti di Clebsh-Gordan servono appunto a costruire gli autostati voluti quindi la base che diagonalizza l'Hamiltoniana è

$$|n, J, J_z\rangle = \sum C_{LS, L_z, S_z}^{J, J_z} |n, L, L_z, S, S_z\rangle \quad (10.100)$$

Poichè l'Hamiltoniana totale è invariante sotto rotazioni globali, cioè orbitali e di spin, ogni livello risulterà avere una degenerazione residua  $2J+1$ , corrispondente ai diversi valori di  $J_z$ .

L'effetto sui livelli energetici si legge immediatamente dalla (10.99):

$$\Delta E_J = A_n \frac{1}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (10.101)$$

Il coefficiente  $A_n$  è l'elemento di matrice dell'operatore  $A$ . Il modo più semplice per calcolarlo è considerare uno qualunque degli stati (10.100) e stimare l'elemento di matrice dell'operatore (10.97). Per sistemi di singola particella gli stati (10.98) hanno la forma

$$R_n(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) w_\sigma$$

dove  $w_\sigma$  è uno spinore di Pauli, e quindi  $A_n$  è semplicemente l'integrale radiale dell'elemento di matrice.

Il numero di livelli ottenuti dipende da quanti valori di  $J$  sono possibili. Dalla teoria del momento angolare sappiamo che se  $L \geq S$  il numero di livelli è  $2S+1$ , mentre è  $2L+1$  se  $L < S$ . In fisica atomica si parla di doppietti,  $S = 1/2$ , tripletti,  $S = 1$ , quartetti etc., anche se l'aggettivo rispecchia la molteplicità solo nel caso  $L \geq S$ . Questa "disintegrazione" del livello si chiama *struttura fina* del livello.

Per indicare il livello si usa una notazione di tipo spettroscopico mutuata dalla nomenclatura dei livelli dell'atomo di idrogeno, si hanno livelli  $S, P, D, F, G \dots$  a seconda che  $L = 0, 1, 2, 3, 4 \dots$ . Si usa di solito una notazione del tipo

$$2S+1 P_J$$

si scrive cioè la "molteplicità",  $2S + 1$ , come un indice in alto, a sinistra, ed il valore di  $J$  come indice in basso a destra. Ad esempio  $^2P_{3/2}$  indica un livello appartenente ad un doppietto,  $S = 1/2$ , con  $J = 3/2$  e  $L = 1$ .

Per una particella in campo centrale  $U$  nel capitolo precedente, (9.15), si è mostrato che la funzione  $A$  nella (10.97) vale:

$$A = \frac{1}{2m^2c^2r} \frac{dU}{dr} \quad (10.102)$$

Per un campo coulombiano,  $U = -Ze^2/r$  si ha perciò  $A_n > 0$ . Per atomi complessi l'elemento di matrice  $A_n$  può avere entrambi i segni, a seconda della configurazione elettronica, tratteremo questo problema nel capitolo 14.

In un atomo, la lunghezza caratteristica è il raggio di Bohr  $a_B = \hbar^2/me^2$  e i momenti angolari sono espressi in multipli di  $\hbar$ , quindi

$$A \sim \frac{\hbar^2}{2m^2c^2a_B^2} U = \left( \frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 U$$

La costante *adimensionale*

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \simeq \frac{1}{137} \quad (10.103)$$

è chiamata *costante di struttura fine* e caratterizza la grandezza della disintegrazione dei livelli: gli effetti sono di ordine  $\alpha^2$  cioè tipicamente di  $10^{-5} - 10^{-4}$  eV per energie caratteristiche dei livelli di qualche eV.

La (10.101) fornisce una buona descrizione della struttura dei livelli atomici. Per il calcolo esplicito della costante  $A_n$  occorre avere la forma esplicita delle funzioni d'onda, ma possono essere fatte alcune considerazioni generali. La separazione fra due livelli successivi vale

$$\Delta_{J+1,J} = E_{J+1} - E_J = A_n(J+1) \quad (10.104)$$

indicando una separazione lineare con  $J$ . Ad esempio se si hanno più di due livelli il rapporto

$$\frac{\Delta_{J+2,J+1}}{\Delta_{J+1,J}} = \frac{J+2}{J+1} \quad (10.105)$$

è indipendente da  $A_n$  quindi dai dettagli della funzione d'onda. Se la (10.105) non è verificata significa che l'ipotesi fatta, cioè che  $L$  ed  $S$  fossero buoni numeri quantici per la parte restante dell'Hamiltoniana, viene a cadere. Ad esempio vedremo nel capitolo 14 che per atomi pesanti l'interazione di dipolo magnetico fra gli elettroni, interazione spin-spin, è dello stesso ordine di grandezza o più grande, dell'interazione  $LS$  e questo modifica la sequenza dei livelli.

L'atomo di idrogeno presenta alcune particolarità dovute alla degenerazione accidentale dei livelli. Questa degenerazione non ha influenza sul calcolo degli elementi di matrice per l'accoppiamento  $LS$  ma la degenerazione coulombiana permane in una certa misura anche dopo le correzioni relativistiche e fa sì che i livelli energetici con  $\ell, s$  diversi ma con lo stesso momento angolare totale  $j$  continuino ad essere degeneri, a parità di numero quantico principale  $n$ . Una discussione abbastanza dettagliata della situazione si può trovare nel complemento 10.E. Occupiamoci qui per semplicità del solo stato  $2p$ . Questo stato, tenendo conto dello spin ha una degenerazione  $(2S+1)(2L+1) = 6$ . In presenza dell'interazione  $LS$  il numero quantico conservato è  $j$  che può assumere i valori  $1/2, 3/2$  si avranno

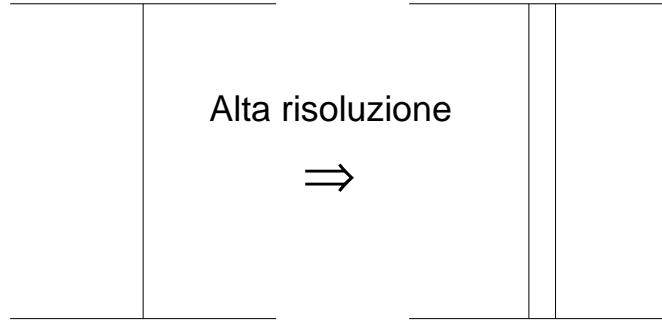


Figura 10.3: Visione schematica di uno spettro di struttura fine.

così due livelli, uno con degenerazione 2, l'altro con degenerazione 4, indicati con  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$ . L'interazione (10.102), nel caso di un atomo idrogenoide, con  $U = -Ze^2/r$  ha la forma

$$H_{FS} = Z \frac{e^2}{2m^2c^2r^3} \boldsymbol{\ell} \cdot \mathbf{s} \quad (10.106)$$

e lo spostamento dei livelli è dato dalla (10.101) con  $L = 1, S = 1/2$

$$\Delta E(2p_{1/2}) = -A \quad \Delta E(2p_{3/2}) = \frac{A}{2} \quad A = Z \frac{e^2 \hbar^2}{2m^2c^2} \langle 2p | \frac{1}{r^3} | 2p \rangle \quad (10.107)$$

Per gli stati idrogenoidi

$$\langle nl | \frac{1}{r^3} | nl \rangle = \frac{Z^3}{a_B^3} \frac{1}{n^3} \frac{1}{\ell(\ell + \frac{1}{2})(\ell + 1)}$$

e quindi, per  $n = 2, \ell = 1$

$$A = Z^4 \frac{e^2 \hbar^2}{2m^2c^2a_B^3} \frac{1}{24} = \frac{1}{24} Z^4 \alpha^2 \left[ \frac{e^2}{2a_B} \right]$$

L'energia fattorizzata è il Rydberg. Si noti la caratteristica dipendenza  $Z^2\alpha^2$  delle correzioni rispetto all'energia imperturbata,  $Z^2$  Ry. Poiché  $A > 0$  il livello con  $j$  maggiore viene innalzato mentre quello con  $j$  più piccolo viene abbassato dall'interazione. La separazione fra i due, detta appunto separazione di struttura fine è

$$F_{2p} = \Delta E(2p_{3/2}) - \Delta E(2p_{1/2}) = \frac{1}{16} Z^2 \alpha^2 \cdot Z^2 \text{ Ry} = Z^4 4.53 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \quad (10.108)$$

Numericamente per l'idrogeno la frequenza associata,  $F_{2p}/h$ , vale

$$\frac{1}{h} F_{2p} = 10.95 \text{ GHz} \quad (10.109)$$

Se pensiamo ad una riga della serie di Balmer, la  $3s \rightarrow 2p$ , essa corrisponde ad una frequenza di transizione di circa

$$\nu = \frac{1}{h} \left( \frac{1}{8} - \frac{1}{27} \right) \text{ Ry} \simeq 2.893 \cdot 10^5 \text{ GHz}$$

Una riga spettrale di questo tipo, osservata ad alta risoluzione, rivela una piccola struttura, una struttura fine appunto: la riga è separata in due componenti che differiscono della quantità (10.108), cioè circa di una parte in  $10^4$ . La situazione è schematizzata in figura 10.3.

### 10.9.1 Doppietto e base $L_z, S_z$

Può essere utile effettuare il calcolo della separazione di struttura fine direttamente nella base  $|L_z\rangle|S_z\rangle$ , vediamo come effettuarlo nel caso di un doppietto,  $S = 1/2$ . L'interazione **ALS** commuta con  $J_z$  quindi gli elementi di matrice da considerare sono solo quelli con un dato autovalore di  $J_z$ . Il massimo ed il minimo autovalore possono essere realizzati in un solo modo

$$|J_z = L + \frac{1}{2}\rangle = |L\rangle|\frac{1}{2}\rangle \quad |J_z = -L - \frac{1}{2}\rangle = |-L\rangle|-\frac{1}{2}\rangle \quad (10.110)$$

Gli altri autovalori di  $J_z$  possono essere realizzati in due modi diversi. Chiamando  $M$  l'autovalore di  $L_z$ :

$$|M\rangle|\frac{1}{2}\rangle \quad |M+1\rangle|-\frac{1}{2}\rangle \quad (10.111)$$

Si hanno in tutto  $2L$  coppie di stati della forma (10.111), corrispondenti ai valori  $M < L$ . Introducendo gli operatori di salita e di discesa, hermitiani coniugati uno dell'altro:

$$L_{\pm} = L_x \pm iL_y \quad S_{\pm} = S_x \pm iS_y \quad (10.112)$$

l'Hamiltoniana di interazione si può riscrivere

$$V = L_z S_z + \frac{1}{2} L_+ S_- + \frac{1}{2} L_- S_+ \quad (10.113)$$

Per spin 1/2

$$S_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad S_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Gli unici elementi di matrice non nulli di  $L_+$  sono quelli della forma

$$\langle M+1|L_+|M\rangle = \sqrt{(L+M+1)(L-M)} \quad (10.114)$$

ed analogamente per  $L_-$ .

Usando la decomposizione (10.113) è chiaro che i due stati “estremi” (10.110) sono autostati di  $V$  con autovalore

$$\lambda = A \frac{L}{2} \quad (10.115)$$

Nelle altre coppie di stati la matrice di perturbazione ha la forma:

$$\begin{array}{cc} |M\rangle|\frac{1}{2}\rangle & |M+1\rangle|-\frac{1}{2}\rangle \\ |M\rangle|\frac{1}{2}\rangle & \begin{pmatrix} A \frac{M}{2} & \frac{A}{2} \sqrt{(L+M+1)(L-M)} \\ \frac{A}{2} \sqrt{(L+M+1)(L-M)} & -A \frac{M+1}{2} \end{pmatrix} \\ |M+1\rangle|-\frac{1}{2}\rangle & \end{array} \quad (10.116)$$

Questa matrice ha autovalori:

$$\lambda_1 = A \frac{L}{2} \quad \lambda_2 = -A \frac{L+1}{2} \quad (10.117)$$

gli autovalori sono indipendenti da  $M$ . Il primo di questi autovalori coincide con quello già trovato, (10.115). Si ha quindi lo spettro:

$$E_1 = A \frac{L}{2} \quad \text{deg. } 2L+2 \quad E_2 = -A \frac{L+1}{2} \quad \text{deg. } 2L \quad (10.118)$$

che coincidono con la (10.101) per  $J = L + \frac{1}{2}$  e  $J = L - \frac{1}{2}$ , con la corretta degenerazione  $2J+1$ .

## 10.10 Interazione iperfina.

Nel capitolo precedente abbiamo visto che l'interazione magnetica dell'elettrone col momento magnetico nucleare è

$$V = -\frac{e}{mc} \left( \frac{1}{r^3} \boldsymbol{\mu}_N \cdot \boldsymbol{\ell} \right) - \frac{e}{mc} \left[ \frac{8\pi}{3} \boldsymbol{\mu}_N \mathbf{s} \delta^{(3)}(\mathbf{r}) - (\boldsymbol{\mu}_N \cdot \mathbf{s} - 3(\boldsymbol{\mu}_N \cdot \hat{\mathbf{r}}) \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{s}) \frac{1}{r^3} \right] \quad (10.119)$$

È utile definire un fattore giromagnetico nucleare, in analogia con quello elettronico:

$$\boldsymbol{\mu}_N = g_N \frac{|e|}{2m_p c} \mathbf{s}_N \quad \mu_p \equiv \frac{|e|\hbar}{2m_p c} \quad (10.120)$$

Si noti che nella (10.120) abbiamo usato la carica di un singolo protone e la massa corrispondente, useremo la stessa definizione per qualunque nucleo, questo perchè tutti i nuclei hanno momenti magnetici dello stesso ordine. La grandezza  $\mu_p$  definita nella (10.120) si chiama *magnetone di Bohr nucleare*. Introducendo il fattore giromagnetico, 2, dell'elettrone, e misurando i momenti angolari in unità di  $\hbar$ , chiamando  $\mathbf{I}$  lo spin nucleare

$$V = A \left\{ \frac{8\pi}{3} \mathbf{I} \mathbf{S} \delta^{(3)}(\mathbf{r}) - (\mathbf{I} \cdot \mathbf{S} - 3(\mathbf{I} \cdot \hat{\mathbf{r}}) \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{S}) \frac{1}{r^3} + \left( \frac{1}{r^3} \mathbf{I} \cdot \mathbf{L} \right) \right\} \quad (10.121)$$

Dove abbiamo definito:

$$A = -\frac{e\hbar}{2mc} \mu_p g g_N \equiv |\mu_B| \mu_p g g_N > 0 \quad \boldsymbol{\ell} = \hbar \mathbf{L} \quad \mathbf{s} = \hbar \mathbf{S} \quad \mathbf{s}_N = \hbar \mathbf{I}$$

cioè  $\mathbf{I}$  è lo spin nucleare in unità di  $\hbar$ . Poichè  $m_e/m_p \sim 1/2000$  il fattore magnetico nucleare è dell'ordine di  $10^{-3}$  quello elettronico.

Come ordine di grandezza gli elementi di matrice di  $V$  su stati atomici, con lunghezza caratteristica  $a \sim a_B = \hbar^2/me^2$ , sono dati da

$$\frac{A}{a_B^3} = \frac{m_e}{m_p} \alpha^2 \frac{e^2}{a^2} \quad \alpha \equiv \frac{e^2}{\hbar c} \sim \frac{1}{137} \text{ (costante di struttura fine)} \quad (10.122)$$

Quindi sono circa  $10^{-7}$  volte più piccole di una tipica energia atomica e  $10^{-3}$  volte più piccoli di una tipica interazione di struttura fine. Malgrado ciò l'interazione (10.121) è molto importante, da una parte perchè è la prima interazione a livello atomico che coinvolge la struttura nucleare, dall'altra perchè transizioni fra livelli energetici determinati dalla (10.121) avranno lunghezze d'onda dell'ordine  $10^3 \text{ \AA} \cdot 10^6 - 10^7 \sim 10 - 100 \text{ cm}$  cioè nel campo della radiofrequenza, un campo molto sfruttato in diverse tecnologie.

Studieremo solo il caso di un singolo elettrone, quindi la struttura iperfina di atomi idrogenoidi o quella di atomi alcalini, in cui ci si può limitare a considerare l'interazione del solo elettrone periferico.

Notiamo innanzitutto che nella (10.121) solo il primo termine contribuisce all'energia per le onde  $s$ . Infatti l'ultimo è proporzionale al momento angolare, il secondo è proporzionale al tensore a traccia nulla

$$\delta_{ij} - 3 \frac{x_i x_j}{r^2}$$

Un tensore di questo tipo ha le proprietà di trasformazione di un momento angolare 2 quindi per le regole di transizione del momento angolare non può avere elementi di matrice fra due stati con  $L = 0$ .

Come vedremo il contributo più importante alla struttura iperfina viene proprio dalle onde  $S$ , quindi concentriamo la nostra attenzione sul primo termine della (10.121):

$$V^{(S)} = A \frac{8\pi}{3} \mathbf{I} \mathbf{S} \delta^{(3)}(\mathbf{r}) \quad (10.123)$$

L'analisi di questa interazione è simile a quella che abbiamo fatto per l'interazione  $LS$ .

Consideriamo un dato livello elettronico  $s$  dell'Hamiltoniana imperturbata  $H_0$ , ad esempio un livello  $ns$  dell'atomo di idrogeno. Il sistema elettrone nucleo ha  $\mathbf{L} = 0$  per tutti gli stati di questo livello. Il livello ha una degenerazione  $(2S + 1)$  dovuta allo spin elettronico ed una degenerazione  $(2I + 1)$  dovuta allo spin nucleare. Una base sul sottospazio di Hilbert determinato dall'autovalore scelto di  $H_0$ , cioè dal livello, è fornita da

$$|\alpha\rangle|S, S_z\rangle|I, I_z\rangle \quad (10.124)$$

$\alpha$  è l'insieme dei restanti numeri quantici dell'elettrone, tipicamente la funzione d'onda radiale. Siccome  $I$  ed  $S$  sono fissati, possiamo includerli in  $\alpha$  o semplicemente non scriverli.

Gli elementi di matrice di  $V$  su questo sottospazio hanno la forma

$$\begin{aligned} \langle\alpha| \langle S'_z, I'_z | V | \alpha\rangle | S'_z, I'_z \rangle &= A \frac{8\pi}{3} \langle\alpha| \delta^3(\mathbf{r}) |\alpha\rangle \langle I'_z, S'_z | \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} | S_z, I_z \rangle \\ &= A \frac{8\pi}{3} |\psi(0)|^2 \langle I'_z, S'_z | \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} | S_z, I_z \rangle \end{aligned} \quad (10.125)$$

Quindi il problema è semplicemente diagonalizzare nel sottospazio  $(2I + 1)(2S + 1)$  la matrice (10.125).

Lo spin elettronico e lo spin nucleare non commutano separatamente con la (10.123). Il momento angolare totale commuta, essendo l'Hamiltoniana invariante per rotazioni, in onda  $s$   $\mathbf{L} = 0$ , quindi il momento angolare totale coincide con lo spin totale del sistema nucleo - elettrone, indichiamo il momento angolare totale con  $\mathbf{F}$ , quindi in onda  $s$ :

$$\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{S}$$

I valori possibili di  $F$  si determinano secondo le solite regole di addizione del momento angolare, se  $I \geq S$ ,  $F$  assumerà tutti i valori possibili fra  $I - S$  e  $I + S$ , cioè  $2S + 1$  valori, altrimenti, per  $S < I$ ,  $S - I \leq F \leq S + I$  per un totale di  $2I + 1$  valori.

In termini di  $\mathbf{F}$  si ha

$$\mathbf{I} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2} [\mathbf{F}^2 - \mathbf{S}^2 - \mathbf{I}^2] = \frac{1}{2} [F(F+1) - S(S+1) - I(I+1)] \quad (10.126)$$

Quindi l'Hamiltoniana è diagonale nella base  $|F, F_z\rangle$  e, prendendo l'elemento di matrice su uno stato elettronico i suoi autovalori sono:

$$E_F = A \frac{8\pi}{3} |\psi(0)|^2 \frac{1}{2} [F(F+1) - S(S+1) - I(I+1)] \quad (10.127)$$

### Atomo di idrogeno.

In questo caso  $S = 1/2, I = 1/2$  e  $F$  può assumere i valori 0, 1. Sostituendo il valore della funzione d'onda nell'origine,  $|\psi(0)|^2 = 1/\pi n^3 a^3$  si ottiene

$$E_F = \frac{1}{n^3} \frac{2}{3} \frac{A}{a^3} \begin{cases} 1 & F = 1 \\ -3 & F = 0 \end{cases} = \frac{2}{3n^3} g g_N \frac{\mu_p |\mu_B|}{a^3} \begin{cases} 1 & F = 1 \\ -3 & F = 0 \end{cases} \quad (10.128)$$

Consideriamo il livello  $1s$ . Per la separazione di struttura fine si ha

$$\Delta E = E_1 - E_0 = \frac{8}{3} g g_N \frac{\mu_p |\mu_B|}{a^3}$$

Ricordando che  $a$  è espresso tramite la massa ridotta e la definizione di unità atomica:

$$a = \left(1 + \frac{m_e}{m_p}\right) a_B \quad \frac{e^2}{a_B} = 1 \text{ a.u.} = 2 \text{ Ry}$$

$$\Delta E = \frac{g}{2} g_N \frac{m_e}{m_p} \left(1 + \frac{m_e}{m_p}\right)^{-3} \frac{4}{3} \alpha^2 \text{ a.u.} = \frac{g}{2} g_N \frac{m_e}{m_p} \left(1 + \frac{m_e}{m_p}\right)^{-3} \frac{8}{3} \alpha^2 \text{ Ry} \quad (10.129)$$

Per il protone si ha, approssimativamente  $g_N = 5.5857$  e sostituendo gli altri valori noti si ottiene, in frequenza

$$f = \frac{\Delta E}{h} \simeq 1425.13 \text{ MHz} \quad \lambda = \frac{c}{f} = 21.0605 \text{ cm} \quad (10.130)$$

Riportiamo il numero sperimentale, uno dei valori più precisi in assoluto in fisica:

$$1420405751.768 \pm 0.001 \text{ Hz} \quad (10.131)$$

Ci limitiamo a dire che la discrepanza è dell'ordine di  $10^{-4} \sim \alpha^2$ , in accordo col fatto che abbiamo trascurato le correzioni relativistiche<sup>5</sup>.

L'estensione della procedura seguita ad onde diverse dall'onda  $s$  è un utile esercizio sul teorema di Wigner-Eckart, il lettore interessato la può trovare nel complemento 10.F. Il risultato, vedi eq.(10.378), è che lo spostamento dei livelli energetici è dato da

$$\delta E_F = A \langle \frac{1}{r^3} \rangle \frac{L(L+1)}{J(J+1)} \frac{F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)}{2} \quad (10.132)$$

Per l'atomo di idrogeno, usando l'espressione

$$\langle nl | \frac{1}{r^3} | nl \rangle = \frac{1}{n^3 a^3} \frac{1}{\ell(\ell + \frac{1}{2})(\ell + 1)} \quad |\psi(0)|^2 = \frac{1}{\pi n^3 a^3}$$

la (10.132) e la (10.127) danno, per gli stati  $s, p$

$$\delta E_{ns_{1/2}} = A \frac{4\pi}{3} \left[ F(F+1) - \frac{3}{2} \right] |\psi(0)|^2 = \frac{1}{n^3 a^3} A \frac{4}{3} \left[ F(F+1) - \frac{3}{2} \right] \quad (10.133)$$

$$\delta E_{np_{1/2}} = A \frac{4}{3} \left[ F(F+1) - \frac{3}{2} \right] \langle \frac{1}{r^3} \rangle = \frac{1}{n^3 a^3} A \frac{4}{9} \left[ F(F+1) - \frac{3}{2} \right] \quad (10.134)$$

$$\delta E_{np_{3/2}} = A \frac{4}{15} \left[ F(F+1) - \frac{9}{2} \right] \langle \frac{1}{r^3} \rangle = \frac{1}{n^3 a^3} A \frac{4}{45} \left[ F(F+1) - \frac{9}{2} \right] \quad (10.135)$$

Nei primi due casi  $F = 0, 1$ , nel terzo  $F = 1, 2$ . La differenza fra i due livelli di struttura iperfina è perciò, nei vari casi:

$$f_{ns_{1/2}} = \frac{8A}{3n^3 a^3} \quad f_{np_{1/2}} = \frac{1}{3} \cdot \frac{8A}{3n^3 a^3} \quad f_{np_{3/2}} = \frac{2}{15} \cdot \frac{8A}{3n^3 a^3} \quad (10.136)$$

Il contributo più rilevante, come ci si attendeva, è per l'onda  $s$ .

## 10.11 Effetto Zeeman.

In questo paragrafo vogliamo studiare l'effetto di un campo magnetico sui livelli energetici di un atomo. Cominciamo col richiamare la teoria classica, dovuta a Lorentz. Classicamente ad una riga spettrale di frequenza  $\omega_0$  è associata l'oscillazione di un elettrone, l'introduzione di un campo magnetico porta alle equazioni del moto

$$m\ddot{\mathbf{x}} = -m\omega_0^2 \mathbf{x} + \frac{e}{c} \mathbf{v} \wedge \mathbf{B} \equiv -m\omega_0^2 \mathbf{x} - \frac{|e|}{c} \mathbf{v} \wedge \mathbf{B} \quad (10.137)$$

Scegliamo il sistema di riferimento in modo che  $\mathbf{B}$  sia diretto lungo l'asse  $z$ . Il sistema (10.137) descrive due oscillatori perpendicolari al campo, nel piano  $x, y$  ed uno parallelo,

<sup>5</sup>C'è una correzione di ordine  $\alpha$  in realtà perchè  $g - 2 \sim \alpha/\pi$ , questo valore è stato messo in conto nella (10.130)

quello lungo l'asse  $z$ . Per capire intuitivamente l'influenza di  $\mathbf{B}$  sul moto, ricordiamo che le equazioni del moto in un sistema di riferimento ruotante con velocità angolare uniforme  $\boldsymbol{\Omega}$  si scrivono

$$m\dot{\mathbf{v}} = \mathbf{F} + 2m\mathbf{v} \wedge \boldsymbol{\Omega} + m\boldsymbol{\Omega} \wedge (\mathbf{x} \wedge \boldsymbol{\Omega}) \quad (10.138)$$

il secondo termine nella (10.138) è la forza di Coriolis. Per piccoli campi magnetici quindi un oscillatore in campo magnetico è equivalente ad un oscillatore visto in un sistema di riferimento ruotante con velocità angolare

$$\boldsymbol{\Omega} = -\omega_L \hat{\mathbf{z}} \quad \omega_L = \frac{|e|B}{2mc} \quad (10.139)$$

al primo ordine nella velocità angolare. Questa affermazione ovviamente si estende a qualunque sistema, non solo agli oscillatori ed è nota come *teorema di Larmor*. La velocità angolare  $\omega_L$  è chiamata *frequenza di Larmor*. Sottolineiamo che la rotazione è risultata oraria perchè la carica dell'elettrone è negativa.

Un moto circolare antiorario (+) o orario (-) è descritto nel piano  $x, y$  dai vettori posizione

$$\mathbf{x}_+ = A(\cos \omega_0 t, \sin \omega_0 t) \quad \mathbf{x}_- = A(\cos \omega_0 t, -\sin \omega_0 t) \quad (10.140)$$

quindi un'oscillazione lineare, ad esempio quella lungo l'asse  $x$  può sempre essere vista come la sovrapposizione di due moti circolari:

$$A(\cos \omega_0 t, 0) = \frac{1}{2}(\mathbf{x}_+ + \mathbf{x}_-)$$

Se passiamo ad un sistema di coordinate rotante con velocità angolare  $\omega_L$  in senso orario è chiaro che il moto antiorario, rispetto all'asse fissato da  $\mathbf{B}$ , ha una velocità angolare di  $\omega_0 + \omega_L$  mentre quello orario ha una velocità angolare di  $\omega_0 - \omega_L$ . Quindi l'effetto del campo è quello di separare i tre modi di vibrazione in tre frequenze distinte:  $\omega_0, \omega_0 \pm \omega_L$ .

Un modo analitico per verificare la stessa cosa è il seguente. Le equazioni del moto nel piano  $x, y$  si scrivono

$$\ddot{x} = -\omega_0^2 x + 2\omega_L \dot{y} \quad \ddot{y} = -\omega_0^2 y - 2\omega_L \dot{x}$$

Scrivendo  $\xi = x + iy$  si ottiene per  $\xi$  l'equazione

$$\ddot{\xi} = -\omega_0^2 \xi - 2i\omega_L \dot{\xi}$$

Ponendo  $\xi = e^{i\alpha t}$  si ricava l'equazione caratteristica per  $\alpha$

$$-\alpha^2 = -\omega_0^2 + 2\omega_L \alpha$$

che ha soluzioni

$$\alpha = -\omega_L \pm \sqrt{\omega_0^2 + \omega_L^2}$$

corrispondenti a frequenze di oscillazione

$$\omega_+ = \sqrt{\omega_0^2 + \omega_L^2} + \omega_L \simeq \omega_0 + \omega_L \quad (10.141a)$$

$$\omega_- = \sqrt{\omega_0^2 + \omega_L^2} - \omega_L \simeq \omega_0 - \omega_L \quad (10.141b)$$

Quindi classicamente ogni riga spettrale in campo magnetico dovrebbe separarsi in tre componenti, la separazione fra le righe è fissata da  $\omega_L = |e|B/2mc$ .

Si ha un'altra conseguenza importante. Classicamente l'intensità dell'emissione di luce è proporzionale al quadrato dell'accelerazione della carica nella direzione trasversa a quella di osservazione. In un oscillatore l'accelerazione è proporzionale al dipolo del sistema:  $e\mathbf{a} = \ddot{\mathbf{d}} = -\omega^2 \mathbf{d}$ .

Quindi osservando la luce lungo l'asse  $z$  il dipolo oscillante lungo quest'asse non contribuisce all'emissione e si osservano solo due righe, a frequenze  $\omega_0 \pm \omega_L$ , con polarizzazioni circolari, essendo il dipolo sul piano  $xy$  rotante. Per l'esattezza il dipolo antiorario ha frequenza  $\omega_0 + \omega_L$ , quello orario  $\omega_0 - \omega_L$ , quindi la luce con polarizzazione sinistra (+) ha frequenza più alta.

Viceversa osservando lo spettro indirezione ortogonale al campo, in direzione  $x$  diciamo, si vedono solo gli effetti delle componenti del dipolo lungo  $z$  e  $y$ , quindi una riga con luce polarizzata linearmente lungo  $z$  a frequenza  $\omega_0$  e due linee a frequenze  $\omega_0 \pm \omega_L$  polarizzate linearmente lungo  $y$ , dovute alle componenti di Fourier dei due moti nel piano. In direzione generica, come il lettore può facilmente verificare, si osserva una linea con polarizzazione rettilinea lungo l'asse  $z$  e due linee con polarizzazione ellittica a frequenza  $\omega_0 \pm \omega_L$ . La fenomenologia descritta finora prende il nome di *effetto Zeeman normale*.

In meccanica quantistica l'effetto di un campo magnetico è di aggiungere all'Hamiltoniana imperturbata il termine

$$H_B = -\frac{e}{2mc}(\mathbf{\ell} + g\mathbf{s}) \cdot \mathbf{B} \quad (10.142)$$

$g$  è il fattore giromagnetico dell'elettrone, ed assumiamo direttamente  $g = 2$ . Chiamando  $z$  la direzione del campo magnetico e misurando i momenti angolari in unità di  $\hbar$ ,  $\mathbf{\ell} = \hbar\mathbf{L}$  etc., la (10.142) si scrive:

$$\frac{|e|B\hbar}{2mc}(L_z + 2S_z) \equiv \hbar\omega_L(L_z + 2S_z) \quad (10.143)$$

vediamo quindi che ricompare la frequenza di Larmor che può anche essere scritta in termini del magnetone di Bohr:

$$\hbar\omega_L = |\mu_B|B \quad (10.144)$$

La (10.143) vale per un qualunque numero di elettroni, perché ovviamente il campo  $\mathbf{B}$  agisce su tutti gli elettroni del sistema:  $\mathbf{L}, \mathbf{S}$  rappresentano l'operatore momento angolare totale e l'operatore di spin totale del sistema.

In generale  $\mathbf{L}$  e  $\mathbf{S}$  non sono separatamente conservati, come abbiamo visto, a causa delle interazioni  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ , e questo implica che gli effetti del campo magnetico dipendono in qualche modo dalla struttura fine del sistema. Per capire le energie in gioco notiamo che

$$|\mu_B| \simeq 5.788381749 \cdot 10^{-5} \text{ eV T}^{-1} \sim 5.8 \cdot 10^{-5} \text{ eV T}^{-1} \quad (10.145)$$

Il Tesla, (T), cioè  $10^4$  gauss in unità CGS, è l'unità di misura del campo magnetico. L'ordine di grandezza della struttura fina è  $\alpha^2 a.u. \sim 10^{-4} - 10^{-5}$  eV, quindi per piccoli campi, molto più piccoli di un Tesla, la separazione di struttura fine non è trascurabile mentre per campi grandi possiamo trascurarla, il discriminante è fornito dal rapporto fra la frequenza di Larmor  $\omega_L$  e la separazione di struttura fine  $\omega_{FS}$ . Talvolta per campi piccoli,  $\omega_L \ll \omega_{FS}$  si usa il nome di effetto Zeeman, mentre per campi intermedi,  $\omega_L \sim \omega_{FS}$ , o grandi,  $\omega_L \gg \omega_{FS}$  di effetto Paschen-Back.

Cominciamo dal caso semplice in cui non c'è lo spin, cioè consideriamo stati con  $S = 0$ . Questo naturalmente non è il caso dell'idrogeno o dello spettro dei metalli alcalini, ma illustra bene la connessione fra caso classico e quantistico. Fra l'altro in questo caso si deve riottenere proprio il limite di grandi campi magnetici, in cui si trascura la struttura fine e quindi lo spin.

Per capire bene quanto segue occorre anticipare un aspetto della radiazione che svilupperemo nel capitolo 16. Le righe spettrali più intense in uno spettro sono quelle dovute a transizioni di dipolo elettrico, esattamente come nel caso classico:

$$\langle f | \mathbf{d} | i \rangle \quad \text{transizione } i \rightarrow f \quad (10.146)$$

Se consideriamo l'asse  $z$  come asse di quantizzazione del momento angolare possiamo scrivere le tre componenti indipendenti del dipolo nella forma

$$d_z \quad d_+ = d_x + id_y \quad d_- = d_x - id_y \quad (10.147)$$

esattamente come si fa per il momento angolare.  $\mathbf{d}$  si comporta come un vettore per rotazioni spaziali quindi le regole di selezione per  $\mathbf{L}$  nella (10.146) sono  $\Delta L = 0, \pm 1$ , la transizione  $\Delta L = 0$  è proibita nel caso di un singolo elettrone per ragioni di parità, lo stato ha parità  $(-1)^L$  solo nel caso di un singolo elettrone. La transizione  $0 \rightarrow 0$  è proibita. Per quanto riguarda le singole componenti, *in emissione*:

$$d_z \quad \text{luce polarizzata rettilineamente lungo } z \quad (10.148a)$$

$$d_- \quad \text{luce polarizzata circolarmente +} \quad (10.148b)$$

$$d_+ \quad \text{luce polarizzata circolarmente -} \quad (10.148c)$$

Le regole precedenti sono semplici da capire: un fotone polarizzato circolarmente sinistro emesso lungo l'asse  $z$  ha un'unità di momento angolare  $+\hbar$  lungo l'asse  $z$ , questa è “portata via” all'atomo attraverso un elemento di matrice  $d_-$  che abbassa di 1 la componente  $L_z$  del sistema atomico. In assorbimento i ruoli di  $d_+, d_-$  nelle (10.148b),(10.148c) si invertono.

In assenza di spin l'Hamiltoniana (10.143) è immediatamente diagonalizzabile

$$H_B = \hbar \omega_L L_z \quad (10.149)$$

quindi si ha una serie di livelli *equispaziati*, l'intervallo di energia fra due livelli consecutivi è  $\hbar \omega_L$ , ed il numero di livelli  $2L + 1$ , il numero di possibili valori di  $L_z$ . Notiamo che la separazione è simmetrica attorno al livello imperturbato originario, che corrisponde a  $L_z = 0$ .

Consideriamo ora transizione una fra due livelli atomici,  $i, f$ . Sia  $\hbar \omega_0 = E_i - E_f$  la frequenza della riga associata alla transizione in assenza di campo magnetico. Se il livello  $i$  ha spin 0, anche il livello  $f$  ha spin 0 perchè le transizioni di dipolo elettrico non influenzano lo spin. Quindi la separazione in campo magnetico nei due livelli è la stessa, data sempre dall'espressione (10.149). Se riportiamo accanto lo schema dei due livelli, facendo coincidere il baricentro con  $L_z = 0$ , abbiamo la figura 10.4, fatta nel caso  $L_i = 2, L_f = 1$ . Le transizioni possono avvenire, in virtù delle regole di selezione su  $\mathbf{d}$ , solo fra livelli adiacenti, cioè con lo stesso  $L_z$ , o fra livelli che differiscono di un posto.

Come si vede bene dalla figura le transizioni possibili avvengono nel modo seguente

$$\begin{aligned} \Delta L_z = 0 & \quad \text{operatore: } d_z \rightarrow \text{pol. rettilinea} & \text{freq. } \hbar \omega = E_i - E_f \equiv \hbar \omega_0 \\ \Delta L_z = +1 & \quad \text{operatore: } d_+ \rightarrow \text{pol. -} & \text{freq. } \hbar \omega = \hbar(\omega_0 - \omega_L) \\ \Delta L_z = -1 & \quad \text{operatore: } d_- \rightarrow \text{pol. +} & \text{freq. } \hbar \omega = \hbar(\omega_0 + \omega_L) \end{aligned}$$

Questa è esattamente la situazione classica: si ha una separazione in tre righe e la frequenza di separazione è proprio la frequenza di Larmor. Le proprietà di polarizzazione dei fotoni sono in accordo con le aspettative classiche.

Supponiamo ora che i due stati abbiano spin ma il campo magnetico sia molto grande, in modo da poter trascurare la struttura fine, siamo nel caso limite dell'effetto Paschen-Back. I livelli iniziali hanno una generazione  $(2L + 1)(2S + 1)$ , e sono degeneri appunto perchè trascuriamo la struttura fine. In questo caso possiamo prendere come base di stati  $|L, L_z, S, S_z\rangle$  che naturalmente è una base completa nel sottospazio dell'Hamiltoniana relativo al livello considerato: mancando l'interazione  $LS$ ,  $L_z$  ed  $S_z$  continuano ad essere buoni numeri quantici. L'Hamiltoniana (10.149) è di nuovo diagonale in questa base con autovalori:

$$\hbar \omega_L (L_z + 2S_z) \quad (10.150)$$

Questo spettro è praticamente identico a quello di prima: livelli equispaziati di  $\hbar \omega_L$ .  $L_z + 2S_z$  varia fra  $-(L + 2S)$  e  $L + 2S$  per un totale di

$$\# \text{livelli} = 2(L + 2S) + 1 \quad (10.151)$$

Il baricentro dello spettro è ancora l'energia imperturbata  $E_0$  perchè  $\sum L_z = 0 = \sum S_z$ . Esso coincide o no con un livello a seconda che  $S$  sia intero o semintero, Ad esempio per  $L =$

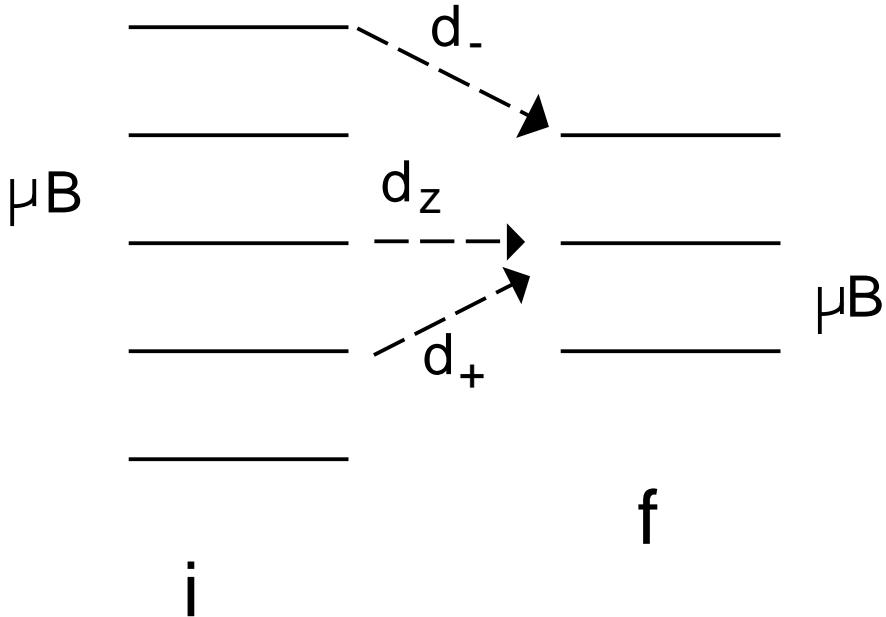


Figura 10.4: Effetto Zeeman normale.

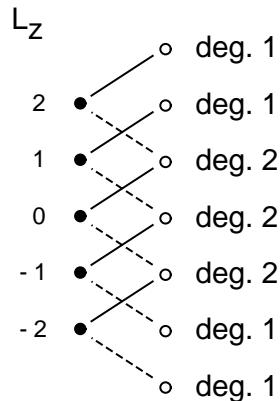
$0, S = 1/2$  i due livelli sono  $\hbar\omega_L = \pm\hbar\omega_L/2$ , il centro è zero ma nessuno dei due livelli coincide col centro.

Poichè  $L_z$  può varia di una unità e  $2S_z$  anche, i livelli sono distanziati fra loro sempre della stessa quantità,  $\hbar\omega_L$ : qui è essenziale l'uguaglianza  $g = 2$ , naturalmente. La cosa che cambia rispetto al caso  $S = 0$  è semplicemente il numero e la molteplicità dei singoli livelli. Gli autovalori (10.150) vanno da  $-L - 2S$  a  $L + 2S$ , distanziati di uno. La molteplicità è data da quanti modi si può fare un numero in questo intervallo sommando  $L_z$  ed  $S_z$ . Per contare la degenerazione si può ad esempio partire da un dato  $L_z$  ed aggiungere o sottrarre  $2S_z$  per i vari  $S_z$  e contare in quanti modi si arriva ad un dato numero. La situazione è semplificata nella figura accanto per  $L = 2, S = 1/2$ .

In una transizione di dipolo elettrico lo spin non cambia, quindi la situazione per il livello energetico finale è identica a quella vista in precedenza: nel caso limite di un forte campo magnetico si ha l'effetto Zeeman normale, anche in presenza di spin.

Passiamo ora al caso di campi piccoli rispetto alla struttura fine, cioè  $\hbar\omega_L \ll E_{FS}$ . Innanzitutto quanto visto finora ci dice che per campi piccoli ma ancora grandi rispetto alla struttura iperfinia, che ricordiamo è dell'ordine di  $10^{-3} E_{FS}$ , possiamo trascurare gli effetti del nucleo. Questa situazione quindi è quella tipica per campi fra 1 Tesla, che corrispondono ad un'energia magnetica di circa  $5.8 \cdot 10^{-5}$  eV e  $10^{-3} T \sim 10$  gauss regime in cui eventualmente possono intervenire effetti legati al nucleo atomico.

Supponiamo per fissare le idee  $L \geq S$ . Sappiamo allora che un dato livello si separa in



virtù dell'interazione spin orbita in  $2S+1$  livelli con  $J$  variabile da  $L-S$  a  $L+S$ .

Supponendo come già detto  $\hbar\omega_L \ll E_{FS}$  possiamo applicare la teoria delle perturbazioni degenere ad ogni livello di struttura fine, questo significa appunto trascurare termini dell'ordine  $\mu_B B/E_{FS} \ll 1$ . chiamando  $\alpha$  l'insieme dei numeri quantici che individuano il livello, una base per i  $2J+1$  stati in questione è naturalmente

$$|\alpha, J, J_z\rangle \quad (10.152)$$

L'Hamiltoniana

$$H_B = \hbar\omega_L(L_z + 2S_z) \quad (10.153)$$

è invariante per rotazioni attorno all'asse  $z$ , quindi commuta con  $J_z$  ed è diagonale nella base (10.152). Si tratta quindi di calcolare gli elementi di matrice diagonali  $\langle \alpha, J, J_z | L_z | \alpha, J, J_z \rangle$  e gli analoghi per  $S_z$ .

Il teorema di Wigner-Eckart ci assicura che all'interno di un singolo multipletto tutti i vettori hanno elementi di matrice proporzionali, quindi in particolare sono proporzionali a  $\mathbf{J}$ . Gli elementi di matrice dell'Hamiltoniana  $H_B$  hanno perciò la forma

$$H_B = \hbar\omega_L g_J J_z \quad (10.154)$$

il fattore  $g_J$  viene chiamato *fattore di Landé*.

Il calcolo di  $g_J$  è una semplice applicazione del teorema di Wigner-Eckart: all'interno del multipletto gli elementi di matrici di qualunque vettore sono proporzionali agli elementi di matrice di  $\mathbf{J}$ , quindi come matrici  $(2J+1) \times (2J+1)$ , cioè **solo all'interno di questo multipletto**:

$$\mathbf{L} = c\mathbf{J} \quad (10.155)$$

moltiplicando per  $\mathbf{J}$  si ha

$$c\mathbf{J}^2 = (\mathbf{L} \cdot \mathbf{J}) \quad (10.156)$$

poichè

$$\mathbf{J} - \mathbf{L} = \mathbf{S} \Rightarrow \mathbf{J}^2 + \mathbf{L}^2 - 2\mathbf{J} \cdot \mathbf{L} = \mathbf{S}^2$$

si ha

$$\mathbf{J} \cdot \mathbf{L} = \frac{1}{2} (\mathbf{J}^2 + \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) = \frac{1}{2} [J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)] \quad (10.157)$$

ed infine dalla (10.155) e dalla (10.156), a livello di elementi di matrice

$$\mathbf{L} = \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{2J(J+1)} \mathbf{J} \quad (10.158)$$

Per gli elementi di matrice di  $\mathbf{S}$  basta scambiare il ruolo di  $\mathbf{L}$  e  $\mathbf{S}$  nelle righe precedenti:

$$\mathbf{S} = \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \mathbf{J} \quad (10.159)$$

mettendo assieme la (10.158) e la (10.159) otteniamo, per gli elementi diagonali di  $H_B$ :

$$\begin{aligned} \hbar\omega_L J_z & \left[ \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{2J(J+1)} + 2 \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \right] \\ & = \hbar\omega_L J_z \left[ 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \right] \end{aligned}$$

Quindi il fattore di Landé vale

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (10.160)$$

Se il fattore giromagnetico dell'elettrone non è 2, dalla (10.159) si ha:

$$g_J = 1 + (1 + (g - 2)) \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (10.161)$$

Per  $g_J = 1$  la separazione dei livelli energetici indicata nella (10.154) è quella classica. Vediamo che per  $S = 0$ , ad esempio,  $g_J = 1$ , la cosa è consistente con quanto aspettato perché in questo caso non c'è separazione di struttura fine.

Per  $g_J \neq 1$  i livelli continuano ad essere equispaziati ma con intervallo  $\hbar\omega_L g_J$ . Già questo è in contrasto con una interpretazione "semiclassica" dell'effetto, in cui per il teorema di Larmor, cioè il ragionamento fatto all'inizio del paragrafo, dovremmo avere delle separazioni  $\hbar\omega_L$ .

L'effetto più evidente comunque si ha sul numero di righe: nella transizione fra due livelli in generale il fattore  $g_J$  cambia, quindi la spaziatura fra i due livelli è differente e con riferimento alla situazione riportata in figura 10.4 la frequenza dipende da quale particolare sottolivello si considera. Prendiamo ad esempio una transizione da uno uno stato con un momento  $J^i$  ad uno stato con momento  $J^f < J_i$ . Le transizioni indotte da  $d_z$ , con  $\Delta J_z = 0$  hanno frequenza:

$$\hbar\omega = (E_i - E_f) + \hbar\omega_L(g_i J_z^i - g_f J_z^f) = \hbar\omega_0 + \hbar\omega_L J_z^i(g_i - g_f) \quad (10.162)$$

che **dipende** da  $J_z$ . Allo stesso modo una transizione indotta da  $d_-$ , che, ricordiamo è quella che dà luogo alla luce polarizzata sinistra, comporta  $J_z^i = J_z^f + 1$  e quindi ha frequenza

$$\hbar\omega = (E_i - E_f) + \hbar\omega_L(g_i J_z^i - g_f J_z^f) = \hbar\omega_0 + \hbar\omega_L \left[ J_z^f(g_i - g_f) + g_i \right] \quad (10.163)$$

Anche qui si hanno frequenze diverse al variare del sottolivello Zeeman. In conclusione si hanno più di tre righe, l'effetto Zeeman viene detto *effetto Zeeman anomalo*. Notiamo che in realtà l'effetto Zeeman anomalo è la norma, in pratica a campi magnetici ragionevoli l'unico caso in cui si ha effetto Zeeman normale è il caso in cui  $S = 0$  o in generale i fattori di Landé dei due livelli sono uguali.

È facile convincersi che per una transizione  $i \rightarrow f$  in emissione, con  $J_i > J_f$  gli spostamenti in frequenza, il numero di righe e la polarizzazione sono dati da

$$\begin{array}{lll} d_z \hbar\omega_L(J_z(g_i - g_f)) & \# \text{righe: } (2J_f + 1) & (10.164) \\ d_- \hbar\omega_L(J_z(g_i - g_f) + g_i) & \# \text{righe: } (2J_f + 1) & [J_z \leq J_f - 1 \# = 2J_f] \\ d_+ \hbar\omega_L(J_z(g_i - g_f) - g_i) & \# \text{righe: } (2J_f + 1) & [J_z \geq -J_f + 1 \# = 2J_f] \end{array}$$

Dove  $J_z$  varia da  $-J_f \leq J_z \leq J_f$ . L'ultima colonna si riferisce al caso in cui  $J_i = J_f$ . Lasciamo al lettore l'esercizio di scrivere l'analogia tabella nel caso in cui lo stato iniziale abbia momento angolare più piccolo.

Come esempio concreto consideriamo la riga gialla del sodio. Il sodio è un metallo alcalino con un elettrone periferico in uno stato  $3s$ , per usare la terminologia vista nell'atomo di idrogeno. La riga gialla in assorbimento corrisponde alla transizione  $3s \rightarrow 3p$ , in emissione ovviamente alla transizione  $3p \rightarrow 3s$ . Gli altri elettroni fanno da spettatori e costituiscono un insieme chiuso con  $L = 0, S = 0$ , quindi i numeri quantici dell'atomo dipendono solo dall'elettrone periferico.

Lo stato  $3p$  ha  $L = 1$  e  $S = 1/2$  quindi ha una struttura fine, con due livelli a  $J = 1/2$  e  $J = 3/2$ . In effetti la riga gialla è costituita da due righe distinte con lunghezze d'onda

$$3p_{1/2} \rightarrow 3s_{1/2} : 5895.924 \text{ \AA} \quad 3p_{3/2} \rightarrow 3s_{1/2} : 5889.950 \text{ \AA} \quad (10.165)$$

La prima riga ha lunghezza d'onda più grande (frequenza più piccola) in accordo col fatto già rilevato che il coefficiente  $A$  nell'hamiltoniana di struttura fine  $A\ell \cdot \mathbf{s}$  è positivo per il caso

di singolo elettrone (come nell'idrogeno). Si stima immediatamente che la separazione di struttura fine rispetto alla frequenza di riga è

$$\frac{\Delta E}{E} \sim \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \sim 10^{-3}$$

Come valore dell'energia, dalla (10.165) si ha

$$E_{3/2} - E_{1/2} \simeq 2.1 \cdot 10^{-3} \text{ eV} \quad (10.166)$$

in perfetto accordo con quanto aspettato per una tipica interazione *LS*. Dalla (10.145) discende che per campi fino a qualche centinaio di gauss siamo in regime di campo debole.

I fattori di Landé dei vari livelli si ricavano dalla (10.160):

$$g(3s_{1/2}) = 2 \quad g(3p_{1/2}) = \frac{2}{3} \quad g(3p_{3/2}) = \frac{4}{3}$$

e danno luogo, v.(10.154) agli spostamenti di energia:

$$\delta E(3s_{1/2}) = \pm \hbar \omega_L \quad \delta E(3p_{1/2}) = \pm \frac{1}{3} \hbar \omega_L \quad \delta E(3p_{3/2}) = \left( \pm \frac{2}{3}, 2 \right) \hbar \omega_L \quad (10.167)$$

Uno schema delle transizioni è riportato in figura 10.5.

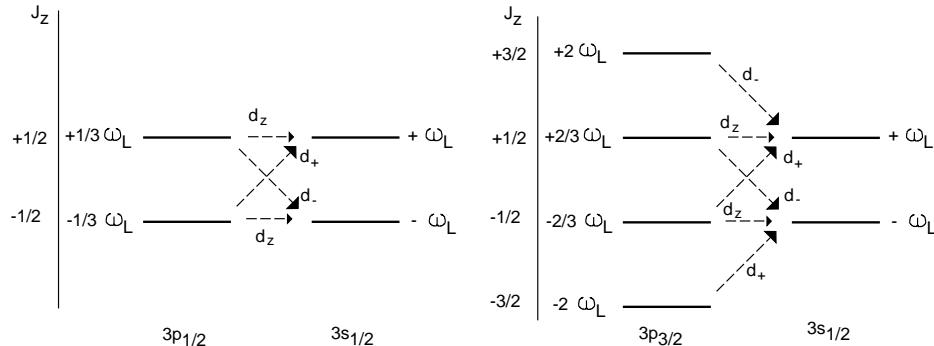


Figura 10.5: Effetto Zeeman anomalo per il sodio.

Dalla figura si ricavano direttamente gli spostamenti in frequenza

$$\begin{aligned} 3p_{1/2} \rightarrow 3s_{1/2} \quad d_z : \left( \frac{2}{3}, -\frac{2}{3} \right) \hbar \omega_L \quad d_- : \frac{4}{3} \hbar \omega_L \quad d_+ : -\frac{4}{3} \hbar \omega_L \\ 3p_{3/2} \rightarrow 3s_{1/2} \quad d_z : \left( \frac{1}{3}, -\frac{1}{3} \right) \hbar \omega_L \quad d_- : \left( \frac{5}{3}, 1 \right) \hbar \omega_L \quad d_+ : -\left( \frac{5}{3}, 1 \right) \hbar \omega_L \end{aligned}$$

in accordo con la (10.164). La prima riga si divide in 4 righe e la seconda in 6.

### 10.11.1 Effetto Pashen-Back: Idrogeno.

Per campi magnetici intermedi l'energia tipica di interazione magnetica  $\mu_B B$  è dello stesso ordine di grandezza degli elementi di matrice dell'interazione e quindi le matrici  $H_B$  e  $H_{FS}$ , Hamiltoniana di struttura fine, vanno diagonalizzate simultaneamente.

Per chiarire formalmente la procedura i passi logici sono:

- 1) Si considera l'effetto dell'interazione  $H_B + H_{FS}$  su un livello degenere dell'Hamiltoniana imperturbata  $H_0$ . Se  $L, S$  sono buoni numeri quantici una base di autostati di  $H_0$

è  $|\alpha, L, L_z, S, S_z\rangle$  dove  $\alpha$  genericamente indica l'insieme dei numeri quantici esclusi  $L, S$ , ad esempio il numero quantico principale per l'atomo di idrogeno. Un dato livello corrisponde ad un  $\alpha$  fissato. Il sottospazio di Hilbert relativo a questo livello ha una degenerazione  $(2L+1)(2S+1)$ . Essendo fissato d'ora in poi sarà sottinteso.

- 2) In questo sottospazio possiamo scegliere, invece della base precedente, una base  $|\alpha, J, J_z\rangle$ , dove  $J$  può assumere tutti i valori fra  $|L-S|$  e  $|L+S|$ , se  $L \geq S$ . Il vantaggio è che in questo modo automaticamente  $H_{FS}$  è diagonale, in quanto l'operatore  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$  è diagonale in questa base. La scelta non è obbligatoria ma può essere conveniente.
- 3) In questa base, costituita sempre da un totale di  $(2L+1)(2S+1)$  elementi, occorre scrivere  $H_B$  e diagonalizzarne la matrice totale  $H_{FS} + H_B$ .

Poniamo  $\Omega_L = \hbar\omega_L$  per snellire le formule che seguono. L'Hamiltoniana

$$H_B = \Omega_L (L_z + 2S_z)$$

è invariante sotto rotazioni attorno all'asse  $z$ , quindi **commuta con**  $J_z$  ed ha elementi di matrice solo fra stati con lo stesso  $J_z$ . Il numero di stati con  $J_z$  fissato è al massimo uno per ogni livello di struttura fine, cioè per ogni valore possibile di  $J$ , ad esempio per  $L \geq S$  si hanno  $2S+1$  livelli, quindi la matrice totale in realtà è fatta a blocchi e i blocchi di grandezza massima sono matrici  $(2S+1) \times (2S+1)$ , per spin  $1/2$  matrici  $2 \times 2$ .

Il calcolo degli elementi di matrice è anche molto semplice. Dal teorema di composizione del momento angolare sappiamo come si fanno a scrivere esplicitamente gli autostati di  $J, J_z$  in termini di autostati di  $L, L_z, S, S_z$ :

$$|J, J_z\rangle = \sum \langle L, L_z, S, S_z | J, J_z \rangle |L, L_z\rangle |S, S_z\rangle \quad (10.168)$$

I coefficienti che compaiono nella (10.168) sono i coefficienti di Clebsh-Gordan. La parte dello stato che non dipende dai numeri quantici di momento angolare non viene toccata dall'interazione ed è la stessa per tutti gli stati, quindi non contribuisce agli elementi matrice. Esplicitamente ogni stato nel sottospazio considerato è della forma

$$|\alpha\rangle |J, J_z\rangle$$

dove  $|\alpha\rangle$  è la parte che descrive il resto dei numeri quantici, ad esempio la parte radiale della funzione d'onda per un atomo di idrogeno. Per gli elementi di matrice di  $H_B$  si ha:

$$\langle \alpha | \langle J', J'_z | H_B | \alpha \rangle | J, J_z \rangle = \langle \alpha | \alpha \rangle \langle J', J'_z | H_B | J, J_z \rangle = \langle J', J'_z | H_B | J, J_z \rangle$$

Consideriamo come esempio esplicito il caso del livello  $n = 2$  dell'atomo di idrogeno. Dovrebbe essere chiaro che la procedura sarà valida per un qualunque atomo con  $S = 1/2$  e  $L = 1$ . Innanzitutto l'Hamiltoniana  $H_B$  è invariante sotto parità quindi gli stati  $2s$  e gli stati  $2p$  hanno storie separate.

Per gli stati  $2s, L = 0, S = 1/2, J = S = 1/2$ , il fattore di Landé, (10.160) vale 2 e le energie degli stati sono

$$E(2s, J_z) = E_{2s} + 2J_z\Omega_L \quad (10.169)$$

$E_{2s}$  è l'energia del livello in presenza di interazione di struttura fine. Il valore esplicito è calcolato nel complemento 10.E, ma qui non gioca alcun ruolo. Si hanno quindi due livelli con separazione  $\pm\Omega_L$  rispetto al livello di base.

Passiamo al livello  $2p$ , siano  $E_{1/2}, E_{3/2}$  le energie dei due livelli di struttura fine. Un valore approssimato per la differenza  $E_{3/2} - E_{1/2}$  è stato dato nel paragrafo 10.9, un valore più preciso si trova nel complemento 10.E. In totale si hanno  $2 \times 3 = 6$  stati, corrispondenti ai valori  $L = 1, S = 1/2$ .

La decomposizione degli stati è:

$$\begin{aligned} |\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle &= |1\rangle |\frac{1}{2}\rangle & |\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle &= |-1\rangle |-\frac{1}{2}\rangle \\ |\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle &= \sqrt{\frac{1}{3}} |1\rangle |-\frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |0\rangle |\frac{1}{2}\rangle & |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} |1\rangle |-\frac{1}{2}\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}} |0\rangle |\frac{1}{2}\rangle \\ |\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} |0\rangle |-\frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} |-1\rangle |\frac{1}{2}\rangle & |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle &= \sqrt{\frac{1}{3}} |0\rangle |-\frac{1}{2}\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} |-1\rangle |\frac{1}{2}\rangle \end{aligned} \quad (10.170)$$

Gli stati con  $J_z = \pm 3/2$  sono già diagonali per  $H_B$ , perché non mischiano con nessun altro stato. Poichè

$$(L_z + 2S_z)|\frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2}\rangle = (L_z + 2S_z)|\pm 1\rangle |\pm \frac{1}{2}\rangle = \pm 2|1\rangle |\frac{1}{2}\rangle$$

si hanno immediatamente, su questi due stati, gli autovalori dell'Hamiltoniana:

$$E_{3/2} \pm 2\Omega_L \quad (10.171)$$

Per gli stati con  $J_z = \pm \frac{1}{2}$  si ha, dalle decomposizioni (10.170)

$$\begin{aligned} (L_z + 2S_z)|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} |0\rangle |\frac{1}{2}\rangle & (L_z + 2S_z)|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle &= -\sqrt{\frac{1}{3}} |0\rangle |\frac{1}{2}\rangle \\ (L_z + 2S_z)|\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle &= -\sqrt{\frac{2}{3}} |0\rangle |-\frac{1}{2}\rangle & (L_z + 2S_z)|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle &= -\sqrt{\frac{1}{3}} |0\rangle |-\frac{1}{2}\rangle \end{aligned}$$

E quindi le Hamiltoniane in questi due sottospazi hanno la seguente forma

$$J_z = \frac{1}{2} : \quad E_{1/2} + \cdot \left\{ \begin{array}{c} |\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle \begin{pmatrix} |\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle & |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \\ \Delta_{FS} + \frac{2}{3}\Omega_L & -\frac{\sqrt{2}}{3}\Omega_L \end{pmatrix} \\ |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \begin{pmatrix} |\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle & |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \\ -\frac{\sqrt{2}}{3}\Omega_L & \frac{1}{3}\Omega_L \end{pmatrix} \end{array} \right\} \quad (10.172a)$$

$$J_z = -\frac{1}{2} : \quad E_{1/2} + \cdot \left\{ \begin{array}{c} |\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \begin{pmatrix} |\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle & |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \\ \Delta_{FS} - \frac{2}{3}\Omega_L & -\frac{\sqrt{2}}{3}\Omega_L \end{pmatrix} \\ |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \begin{pmatrix} |\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle & |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \\ -\frac{\sqrt{2}}{3}\Omega_L & -\frac{1}{3}\Omega_L \end{pmatrix} \end{array} \right\} \quad (10.172b)$$

Nelle (10.172) abbiamo indicato esplicitamente gli stati su cui sono calcolate le matrici e abbiamo indicato con  $\Delta_{FS}$  la separazione di struttura fine:

$$\Delta_{FS} = (E_{3/2} - E_{1/2}) \quad (10.173)$$

Gli autovalori delle matrici  $2 \times 2$  nelle (10.172) si calcolano facilmente. È più chiaro esprimere tutto attraverso il rapporto  $x = \Omega_L/\Delta_{FS}$  che è il parametro adimensionale importante.

Omettendo la costante additiva  $E_{1/2}$ :

$$J_z = \frac{1}{2} : \Delta_{FS} \cdot \begin{cases} \frac{3 + 3x - \sqrt{9 + 6x + 9x^2}}{6} \rightarrow \begin{cases} \frac{1}{3}\Omega_L & \text{per } B \rightarrow 0 \\ \frac{1}{3}\Delta_{FS} & \text{per } B \rightarrow \infty \end{cases} \\ \frac{3 + 3x + \sqrt{9 + 6x + 9x^2}}{6} \rightarrow \begin{cases} \Delta_{FS} + \frac{2}{3}\Omega_L & \text{per } B \rightarrow 0 \\ \Omega_L & \text{per } B \rightarrow \infty \end{cases} \end{cases} \quad (10.174a)$$

$$J_z = -\frac{1}{2} : \Delta_{FS} \cdot \begin{cases} \frac{3 - 3x - \sqrt{9 - 6x + 9x^2}}{6} \rightarrow \begin{cases} -\frac{1}{3}\Omega_L & \text{per } B \rightarrow 0 \\ -\Omega_L & \text{per } B \rightarrow \infty \end{cases} \\ \frac{3 - 3x + \sqrt{9 - 6x + 9x^2}}{6} \rightarrow \begin{cases} \Delta_{FS} - \frac{2}{3}\Omega_L & \text{per } B \rightarrow 0 \\ \frac{1}{3}\Delta_{FS} & \text{per } B \rightarrow \infty \end{cases} \end{cases} \quad (10.174b)$$

Dalle (10.174) e dalle (10.171) si riconosce che per piccoli campi si recupera l'effetto Zeeman anomalo: la prima e la quinta equazione delle (10.171) danno uno shift in frequenza  $\pm \frac{1}{3}\Omega_L$  per lo stato  $2p_{1/2}$ . Per lo stato  $2p_{3/2}$  la terza e la settima equazione forniscono uno spostamento  $\pm \frac{2}{3}\Omega_L$ , le (10.171) uno spostamento  $\pm 2\Omega_L$ , esattamente la stessa situazione del sodio, vedi figura 10.5 ed eq.(10.167), che aveva gli stessi numeri quantici di momento angolare.

Per  $B \rightarrow \infty$  i termini lineari in  $B$  nelle (10.174) sono  $(0, \pm \Omega_L)$ , nelle (10.171)  $\pm 2\Omega_L$ , in totale 5 livelli, che vanno da  $-L - 2S$  a  $L + 2S$  con separazione classica:  $\Omega_L$ , si ritorna cioè all'effetto Zeeman normale.

Un punto interessante è il seguente. Come si vede dal limite  $B \rightarrow 0$  nelle (10.174) il primo ed il terzo autovalore sono quelli che in assenza di campo concidono con il livello  $2p$ . Il primo autovalore cresce col campo. Come è ampiamente discusso nel complemento 10.E il livello  $2s$  subisce, in forza di correzioni quantistiche, un innalzamento, detto Lamb shift, rispetto al livello  $2p_{1/2}$  e la separazione in frequenza fra i due è di circa 1 GHz. In un campo magnetico le energie degli stati  $2s$  subiscono uno spostamento  $2J_z\Omega_L$ , vedi eq.(10.169), quindi l'energia dello stato con  $s_z = -1/2$  diminuisce e va a coincidere con l'energia dello stato  $2p_{1/2}$ , le due quantità da confrontare sono

$$E_{2s} - \Omega_L \quad E_{1/2} + \Delta_{FS} \frac{3 + 3x - \sqrt{9 + 6x + 9x^2}}{6}$$

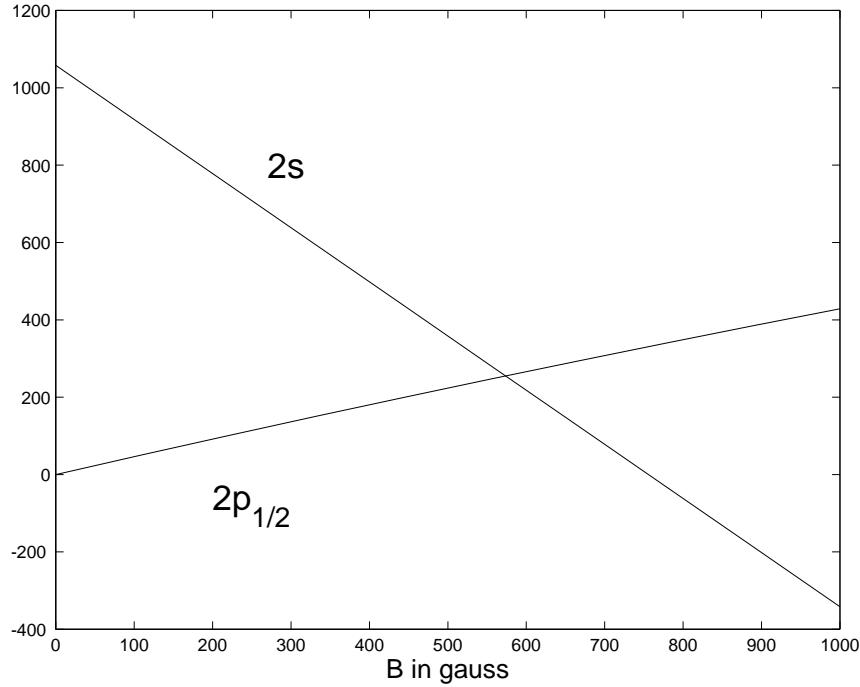
Ovvero, sottrando  $E_{1/2}$  a entrambe le quantità, chiamando  $F$  il Lamb-shift:

$$Q_1 = F - \Omega_L \quad Q_2 = \Delta_{FS} \frac{3 + 3x - \sqrt{9 + 6x + 9x^2}}{6} \quad (10.175)$$

Numericamente

$$\frac{1}{\hbar}F \simeq 1058 \text{ MHz} \quad \frac{1}{\hbar}\Delta_{FS} \simeq 10969 \text{ MHz} \quad \frac{1}{\hbar}\Omega_L = 1.3996 \times B(\text{gauss}) \text{ MHz} \quad (10.176)$$

La situazione in funzione di  $B$  è mostrata in figura 10.6. Quando due livelli energetici si incrociano si parla di *level crossing*. Il level crossing fra questi due stati avviene per un campo magnetico di circa 600 gauss. Tutti i fenomeni di mescolamento fra lo stato  $2s$  e lo stato  $2p$ , un esempio è l'effetto Stark lineare, dipendono dalla differenza di energia fra i livelli, il fatto di poter variare questa differenza, e quindi le modalità di mescolamento, variando il campo magnetico offre uno strumento di indagine importante.

Figura 10.6: Level crossing fra i livelli  $2s_{1/2}$  e  $2p_{1/2}$  dell'idrogeno.

### 10.11.2 Effetto Pashen-Back: Doppietto.

Vediamo in generale come si effettua il calcolo per l'effetto Pashen-Back per un doppietto con  $L$  qualsiasi. In questo caso, per far vedere un altro punto di vista al lettore, usiamo la base costituita dagli autostati di  $L_z$  e  $S_z$ , come nel paragrafo 10.9.1.

Riscriviamo l'Hamiltoniana nella forma, scivendo  $\Omega_L = \hbar\omega_L$  per brevità:

$$V = \Omega_L(L_z + 2S_z) + \mathbf{A}\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \Omega_L(L_z + 2S_z) + A \left[ L_z S_z + \frac{1}{2} (L_+ S_- + L_- S_+) \right] \quad (10.177)$$

$J_z$  è conservato anche in presenza di campo magnetico. Indichiamo con  $M$  l'autovalore di  $L_z$  e con  $M_J$  quello di  $J_z$ . Gli stati con  $M_J = L + 1/2$  e  $M_J = -L - 1/2$

$$|L\rangle|\frac{1}{2}\rangle \quad | -L\rangle|-\frac{1}{2}\rangle$$

sono autostati di  $V$  con autovalori:

$$\Omega_L \left( L + 2\frac{1}{2} \right) + \frac{A}{2}L \quad -\Omega_L \left( L + 2\frac{1}{2} \right) + \frac{A}{2}L \quad (10.178)$$

Per le restanti  $2L$  coppie di stati, con  $M < L$ ,

$$|M\rangle|\frac{1}{2}\rangle \equiv |M_J - \frac{1}{2}\rangle|\frac{1}{2}\rangle \quad |M+1\rangle|-\frac{1}{2}\rangle \equiv |M_J + \frac{1}{2}\rangle|-\frac{1}{2}\rangle \quad (10.179)$$

possiamo scrivere la matrice Hamiltoniana usando le formule (10.114):

$$\begin{matrix} & |M\rangle|\frac{1}{2}\rangle & |M+1\rangle|-\frac{1}{2}\rangle \\ |M\rangle|\frac{1}{2}\rangle & \begin{pmatrix} A\frac{M}{2} + \Omega_L(M+1) & \frac{A}{2}\sqrt{(L+M+1)(L-M)} \\ \frac{A}{2}\sqrt{(L+M+1)(L-M)} & -A\frac{M+1}{2} + \Omega_L(M) \end{pmatrix} \\ |M+1\rangle|-\frac{1}{2}\rangle & & \end{matrix} \quad (10.180)$$

Gli autovalori di questa matrice  $2 \times 2$  sono

$$\lambda_1 = -\frac{A}{4} + \frac{\Omega_L}{2}(2M+1) - \frac{1}{2}\sqrt{\Omega_L^2 + A^2(L + \frac{1}{2})^2 + A\Omega_L(2M+1)} \quad (10.181a)$$

$$\lambda_2 = -\frac{A}{4} + \frac{\Omega_L}{2}(2M+1) + \frac{1}{2}\sqrt{\Omega_L^2 + A^2(L + \frac{1}{2})^2 + A\Omega_L(2M+1)} \quad (10.181b)$$

Il lettore può verificare che questi autovalori, per  $L=1, M=0, -1$ , danno il risultato (10.174). In questo caso  $\Delta_{FS} = 2A/3$ , vedi eq.(10.118).

Per come abbiamo scelto gli stati, (10.179) possiamo anche scrivere  $M = M_J - /12$ , al variare di  $M, M_J$  acquista tutti i valori eccetto  $|M_J| = L + \frac{1}{2}$ , e si ha

$$\lambda_1 = -\frac{A}{4} + \Omega_L M_J - \frac{1}{2}\sqrt{\Omega_L^2 + A^2(L + \frac{1}{2})^2 + 2A\Omega_L M_J} \quad (10.182a)$$

$$\lambda_2 = -\frac{A}{4} + \Omega_L M_J + \frac{1}{2}\sqrt{\Omega_L^2 + A^2(L + \frac{1}{2})^2 + 2A\Omega_L M_J} \quad (10.182b)$$

## 10.12 Paramagnetismo e diamagnetismo atomico.

Lo studio del paramagnetismo e del diamagnetismo in meccanica quantistica ha un'importanza sia pratica che concettuale. In meccanica classica infatti il paramagnetismo può solo essere descritto supponendo che gli atomi abbiano un momento magnetico intrinseco, *non quello dovuto al moto orbitale degli elettroni*, mentre il diamagnetismo non è proprio spiegabile, nel senso che rigorosamente non c'è effetto diamagnetico in fisica classica. Il motivo è semplice. L'unica influenza di campo magnetico sul moto orbitale degli elettroni, o di cariche in generale, è la sostituzione

$$\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \quad (10.183)$$

nell'Hamiltoniana. Se imponiamo che le osservabili siano invarianti di gauge, *tutte* le osservabili fisiche subiscono la stessa sostituzione, cioè l'impulso può comparire solo nella combinazione (10.183).

Il valor medio statistico di una quantità è determinato, classicamente, dalla funzione di partizione

$$Z = \int d\mathbf{p} d\mathbf{q} \exp(-H(p, q)/kT) \quad (10.184)$$

$p, q$  sono le coordinate canoniche del sistema. Se è presente un campo magnetico avremo

$$Z = \int d\mathbf{p} d\mathbf{q} \exp(-H(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}, \mathbf{q})/kT) \quad (10.185)$$

Sottolineiamo il fatto che le coordinate  $p$  e  $q$  sono coordinate *indipendenti* che descrivono lo spazio delle fasi del sistema, in particolare le variabili  $p$  variano nell'intervallo  $-\infty < p_i < +\infty$ . Possiamo allora effettuare nell'integrale (10.185) il cambiamento di variabili (una traslazione nelle  $p$ ):

$$\mathbf{\Pi} = \mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}$$

lo Jacobiano della trasformazione è 1, ed i limiti di integrazione non vengono cambiati perchè le variabili  $p$  non sono vincolate. Si ha allora

$$Z = \int d\mathbf{\Pi} d\mathbf{q} \exp(-H(\mathbf{\Pi}, q)/kT) \quad (10.186)$$

che coincide con la (10.184), quindi l'effetto del campo magnetico sul moto orbitale è nullo! Il discorso resta immutato per il valor medio di qualunque quantità fisica gauge invariante.

Il punto cruciale in meccanica quantistica è che la funzione di partizione *non* si scrive come un integrale su variabili non vincolate ma come

$$Z = \sum_n e^{-E_n/kT}$$

dove  $E_n$  sono le energie degli stati.

### 10.12.1 Paramagnetismo atomico.

Consideriamo un gas perfetto, quindi un sistema termodinamico in cui le singole componenti possono essere considerate statisticamente indipendenti, per concretezza parliamo di atomi. Se introduciamo un campo magnetico si avrà per ogni atomo una Hamiltoniana  $H(\mathbf{B})$ , con autostati  $|n\rangle$  e autovalori  $E_n(B)$ . Secondo la formula generale (10.24) è possibile definire un valor medio quantistico di dipolo magnetico per ogni stato:

$$\langle n | \mathbf{m} | n \rangle = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{B}} E_n(B) \quad (10.187)$$

Macroscopicamente questo darà origine ad una magnetizzazione per unità di volume

$$\mathbf{M} = N \bar{\mathbf{m}} \quad \bar{\mathbf{m}} = \sum_n p_n \langle n | \mathbf{m} | n \rangle \quad (10.188)$$

Dove  $N$  è il numero di atomi per unità di volume e  $p_n$  la probabilità di equilibrio dello stato, a temperatura  $T$ :

$$p_n = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_n(B)}{kT}\right) \quad Z = \sum_n e^{-\frac{E_n(B)}{kT}} \quad (10.189)$$

Usando la (10.187):

$$\bar{\mathbf{m}} = \frac{1}{Z} \sum_n \left( -\frac{\partial}{\partial \mathbf{B}} E_n(B) \right) e^{-\frac{E_n(B)}{kT}} = kT \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \mathbf{B}} Z = kT \frac{\partial}{\partial \mathbf{B}} \log Z \quad (10.190)$$

---

**Nota.** Per i lettori che hanno una certa familiarità con la meccanica statistica è opportuno dimostrare la connessione fra la definizione (10.190) della magnetizzazione e la definizione macroscopica della stessa quantità. Consideriamo un sistema omogeneo all'equilibrio termico a temperatura  $T$ , immerso in un campo magnetico, uniforme,  $\mathbf{B}$ . Se si varia in modo *isoterma* il campo si ha una variazione dell'energia libera del sistema:

$$\delta F = -\mathcal{M} \delta \mathbf{B} \quad (10.191)$$

e la (10.191) è la definizione macroscopica di magnetizzazione. L'energia libera è connessa alla funzione di partizione da

$$Z = \exp(-F/kT) \quad F = -kT \log Z \quad (10.192)$$

Mantenendo costante la temperatura, dalla (10.191) e dalla (10.192) segue

$$\mathcal{M} = kT \frac{\partial}{\partial \mathbf{B}} \log Z \quad (10.193)$$

Se il sistema è composto da parti statisticamente indipendenti l'energia libera totale è la somma delle energie libere delle parti, ovvero la funzione di partizione è il prodotto delle singole funzioni di partizione, quindi

$$\mathcal{M} = N \mathbf{M}_1 \quad (10.194)$$

dove  $\mathbf{M}_1$  indica la magnetizzazione del singolo sistema (atomo). Per sistemi omogenei e campo magnetico costante l'energia libera è proporzionale al volume del corpo, e costante macroscopicamente sul campione, quindi anche la magnetizzazione totale è omogenea e proporzionale al volume,  $\mathcal{M} = V \mathbf{M}$ . Dividendo per il volume la (10.194) riotteniamo la (10.190) e la (10.188).

---

Numericamente si ha

$$\mu_B B \sim 6 \times 10^{-9} \times B(\text{gauss}) \text{ eV}$$

quindi per campi minori di circa 1 Tesla possiamo applicare la teoria perturbativa per calcolare gli autovalori  $E_n(B)$ , usando come stati imperturbati del sistema quelli di struttura fine.

L'Hamiltoniana di interazione è

$$\begin{aligned} V &= -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} + \frac{e^2}{8mc^2} \sum_a (\mathbf{B} \wedge \mathbf{r}_a)^2 \\ \boldsymbol{\mu} &\equiv \frac{e}{2mc} \sum_a (\mathbf{l}_a + 2\mathbf{s}_a) = -\mu_B (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \end{aligned} \quad (10.195)$$

Le somme nella (10.195) sono estese a tutti gli elettroni atomici. Abbiamo introdotto le usuali notazioni:

$$\mu_B = \frac{|e|}{2mc} \quad \hbar \mathbf{L} = \sum_a \mathbf{l}_a \quad \hbar \mathbf{S} = \sum_a \mathbf{s}_a$$

Chiamando  $E_n$  le energie imperturbate del sistema, si ha, usando la teoria delle perturbazioni al secondo ordine e ponendo  $\mathbf{B}$  lungo l'asse  $z$ :

$$E_n(B) = E_n - F_n B - \frac{1}{2} G_n B^2 \quad (10.196a)$$

$$F_n = \langle n | (\boldsymbol{\mu}_z) | n \rangle \quad G_n = 2 \sum_s \frac{|\langle s | \boldsymbol{\mu}_z | n \rangle|^2}{E_s - E_n} - \frac{e^2}{4mc^2} \sum_a \langle n | (x_a^2 + y_a^2) | n \rangle \quad (10.196b)$$

Nella definizione di  $G_n$  abbiamo fattorizzato un segno  $-$ , la si confronti con la (10.15). Sempre in  $G_n$  la somma è, come al solito, estesa a tutti gli stati con energia diversa dallo stato  $|n\rangle$ .

Per temperature non troppo basse si ha sicuramente

$$E_n(B) - E_n \sim \mu_B B \ll kT \quad (10.197)$$

possiamo allora sviluppare in serie la funzione di partizione e scrivere

$$Z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}} \left[ 1 + \frac{F_n}{kT} B + \frac{1}{2} B^2 \left( \frac{1}{(kT)^2} F_n^2 + \frac{1}{kT} G_n \right) \right] \quad (10.198)$$

Moltiplicando e dividendo per la funzione di partizione in assenza di campo:

$$\begin{aligned} Z_0 &= \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}} \\ Z &= \left[ 1 + \frac{1}{kT} \overline{F_n} B + \frac{1}{2} B^2 \left( \frac{1}{(kT)^2} \overline{F_n^2} + \frac{1}{kT} \overline{G_n} \right) \right] Z_0 \end{aligned} \quad (10.199)$$

Dove ora le medie sono fatte rispetto al sistema *imperturbato*, cioè in assenza di campo. Se il sistema è isotropo, cioè invariante sotto rotazioni, come supporremo,

$$\overline{F_n} = 0 \quad (10.200)$$

Infatti se il sistema è invariante sotto rotazioni i livelli sono degeneri sul numero quantico  $M_J$ , autovalore di  $J_z$ , quindi tutti questi stati sono equiprobabili e, per ogni livello:

$$\overline{\mu_z} = \sum_{M_J} \langle M_J | \boldsymbol{\mu}_z | M_J \rangle = 0$$

Segue

$$Z = \left[ 1 + \frac{1}{2} B^2 \left( \frac{1}{(kT)^2} \overline{F_n^2} + \frac{1}{kT} \overline{G_n} \right) \right] Z_0 \quad (10.201)$$

Dalla (10.190) si ha allora, al primo ordine in  $B$ :

$$\overline{m} = \left( \frac{1}{kT} \overline{F_n^2} + \overline{G_n} \right) B \quad \chi = \left( \frac{1}{kT} \overline{F_n^2} + \overline{G_n} \right) \quad (10.202)$$

La quantità  $\chi$ , che esprime la proporzionalità fra campo magnetico e momento magnetico, si chiama *suscettività magnetica*. La caratteristica dipendenza  $1/T$  della suscettività magnetica è detta *Legge di Curie*, e naturalmente vale solo se  $\overline{F_n^2} \neq 0$ . Come si vede dalla (10.202) esiste una suscettività residua per  $T \rightarrow \infty$  data dal termine  $\overline{G_n}$ .

Le sostanze con  $\chi > 0$  sono dette *paramagnetiche*, quelle con  $\chi < 0$  *diamagnetiche*.

Stimiamo i vari contributi. Innanzitutto  $|F_n| \geq 0$  quindi gli eventuali contributi di tipo diamagnetico provengono solo dal termine  $G_n$ . Sullo stato fondamentale il primo addendo di  $G_n$  è positivo, il secondo negativo, quindi per lo stato fondamentale di un gas l'unico possibile contributo diamagnetico deriva dal secondo addendo di  $G_n$ . Stimiamo separatamente i vari contributi.

1) Per quanto riguarda  $|F_n|^2$ , se non è nullo, ha come ordine di grandezza

$$\frac{1}{kT} |F_n|^2 \sim \frac{\mu_B^2}{kT} \quad (10.203)$$

2) Consideriamo il secondo addendo di  $G_n$ . Usando l'invarianza sotto rotazioni

$$\overline{x_a^2} = \overline{y_a^2} = \frac{1}{3} \overline{r_a^2}$$

usando come distanza tipica il raggio di Bohr  $a_B = \hbar^2/m e^2$  si può stimare

$$\frac{e^2}{mc^2} \overline{r^2} \sim \frac{e^2}{mc^2} a_B^2 \sim \frac{\mu_B^2 a_B}{e^2} \sim \frac{\mu_B^2}{E_0} \quad (10.204)$$

dove  $E_0$  è una tipica energia elettronica, dell'ordine di qualche eV, quindi questo fattore è depresso rispetto al termine precedente per un fattore  $kT/E_0$  che per temperature normali è molto piccolo.

3) Per quanto riguarda il primo addendo di  $G_n$  notiamo che l'operatore  $\mu_z$ , agendo solo sulle variabili angolari e di spin, non influenza gli altri numeri quantici, ad esempio il numero quantico radiale per un sistema idrogenoide. Se l'atomo possiede una struttura fine i termini dominanti nella somma (10.196b) provengono dai livelli di struttura fine e quindi il contributo è dell'ordine di

$$\frac{\mu_B^2}{\Delta E_{FS}} \sim \frac{\mu_B^2}{\alpha^2 E_0} \quad (10.205)$$

e quindi circa  $10^4$  volte più grande del termine (10.204). Se invece non ci sono sottolivelli di struttura fine, da una parte il denominatore con le differenze di energia è dell'ordine di  $E_0$ , dall'altra l'operatore  $\mu_z$  ha elementi di matrice nulli, al primo ordine nell'interazione **LS**, fra stati appartenenti a diversi multipletti di struttura fine. In effetti gli stati  $|n\rangle$  sono, usando la teoria perturbativa per l'accoppiamento **L · S**:

$$|n\rangle = |\alpha, J, M_J\rangle + \sum'_{\beta} c_{\beta} |\beta, J, M_J\rangle$$

con

$$c_{\beta} \sim \frac{H_{LS}}{E_0} \sim \alpha^2$$

l'operatore  $\mu_z$ , non potendo intervenire sui numeri quantici principali, ha elementi di matrice solo sulle correzioni agli stati, quindi è dell'ordine di  $\mu_B \alpha^4$  e perciò, in assenza di struttura fine, il primo addendo di  $G_n$  ha come ordine di grandezza

$$G^{(1)} \sim \mu_B \frac{\alpha^4}{E_0} \quad (10.206)$$

trascurabile in confronto all'ultimo addendo di  $G_n$ .

### 10.12.2 Calcolo della suscettività magnetica.

Vediamo in qualche caso particolare come si calcola la suscettività magnetica  $\chi$ .

#### Bassa temperatura

Supponiamo che la temperatura sia sufficientemente bassa in modo che nella distribuzione di Boltzmann sia rilevante solo lo stato fondamentale. Distinguiamo i vari casi.

- 1)  $L = 0, S = 0$ . Non c'è struttura fine. La richiesta sulla temperatura è

$$kT \ll E_1 - E_0$$

dove  $E_1 - E_0 \sim \text{eV}$  è la separazione in energia dal primo livello elettronico eccitato, una condizione quasi sempre verificata. Per  $L = 0, S = 0$

$$\langle n | \mu_z | n \rangle = 0$$

quindi l'unico contributo rilevante alla magnetizzazione, vedi eq.(10.206), è dato dal secondo termine in  $G_n$ . Poiché lo stato è invariante sotto rotazioni:

$$\chi = -\frac{1}{6} \frac{e^2}{mc^2} \langle 0 | \sum_a r_a^2 | 0 \rangle \quad (10.207)$$

Abbiamo indicato con  $|0\rangle$  lo stato fondamentale. L'atomo dunque è *diamagnetico*. Questo tipo di situazione si presenta, ad esempio, nei gas nobili.

- 2)  $J \neq 0$ . Anche qui se non c'è struttura fine, ad esempio  $S = 0$ , la richiesta sulla temperatura è quasi sempre verificata, se c'è struttura fine si intende che  $kT$  sia più piccolo degli intervalli di struttura fine:

$$kT \ll \Delta_{FS}$$

In questo caso lo stato fondamentale ha degenerazione  $2J + 1$  e tutti gli stati sono equiprobabili, avendo la stessa energia, quindi fare la media statistica equivale a mediare su  $M_J$ . L'elemento di matrice di  $\mu_z$  è quello calcolato per l'effetto Zeeman:

$$\langle M_J | \mu_z | M_J \rangle = -g_J \mu_B M_J \quad (10.208)$$

dove  $g_J$  è il fattore di Landè, eq.(10.160). Si ha perciò

$$\overline{F_n^2} = \frac{1}{2J+1} \sum_{M_J} g_J^2 \mu_B^2 M_J^2 = \frac{1}{3} g_J^2 \mu_B^2 J(J+1) \quad (10.209)$$

ed il corrispondente contributo alla suscettività è

$$\chi = \frac{1}{kT} \frac{1}{3} g_J^2 \mu_B^2 J(J+1) \quad (10.210)$$

Come abbiamo precedentemente spiegato le correzioni dovute al termine in  $G_n$  alla (10.210) sono completamente trascurabili. Infatti anche il termine dovuto al secondo ordine in teoria delle perturbazioni è dell'ordine di  $\mu_B^2 / \Delta_{FS}$ , trascurabile in confronto alla (10.210) per basse temperature, se  $kT \ll \Delta_{FS}$ .

- 3)  $J = 0, L, S \neq 0$ . In questo caso il contributo precedente è nullo, e quello principale è dovuto alla correzione perturbativa al secondo ordine in  $G_n$ , vedi eq.(10.205). L'intervallo di temperature è sempre limitato da  $kT \ll \Delta_{FS}$ .

Il calcolo può ad esempio essere fatto per un atomo con  $L = 1, S = 1$  e lo lasciamo come esercizio al lettore. Il punto importante è che questo contributo:

$$\chi = 2 \overline{\sum'_s \frac{|\langle s | \mu_z | n \rangle|^2}{E_s - E_n}} \quad (10.211)$$

è positivo, quindi il sistema è ancora paramagnetico, ma, nei limiti di temperatura indicati, la suscettività è indipendente da  $T$ .

**Alta temperatura** Se si ha una struttura fine l'energia termica  $kT$  può facilmente essere dello stesso ordine, e spesso molto più grande, degli intervalli di struttura fine, ricordiamo che a temperatura ambiente  $kT \sim \frac{1}{40}$  eV. Nel limite  $kT \gg \Delta_{FS}$  la situazione si semplifica. Nel seguito trascuriamo il termine diamagnetico dell'Hamiltoniana, che non gioca alcun ruolo.

Per  $kT \gg \Delta_{FS}$  tutti gli stati corrispondenti allo stesso multipletto di struttura fine hanno lo stesso peso statistico, quindi si può pensare di ottenere la suscettività semplicemente "dimenticando" la struttura fine. Operiamo per il momento in questo modo, faremo poi vedere che il risultato è effettivamente corretto.

Se si trascura l'interazione  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$  l'Hamiltoniana di interazione

$$V = -\mu_z B \quad (10.212)$$

è diagonale su tutto lo spazio di Hilbert, in altri termini tutto il suo contributo ai livelli energetici è

$$\Delta E_n = -\langle n | \mu_z | n \rangle B \quad (10.213)$$

senza correzioni al secondo ordine, come il primo termine del fattore  $G_n$ . Quindi la suscettività è

$$\chi = \frac{1}{kT} \overline{|\mu_z|^2} \quad (10.214)$$

Poichè gli stati sono degeneri, la media equivale a fare la somma sugli stati e dividere per la degenerazione del livello, cioè  $(2L+1)(2S+1)$ . Essendo  $\mu_z$  diagonale possiamo scrivere

$$\sum_n |\langle n | \mu_z | n \rangle|^2 = \sum_n \langle n | \mu_z | n \rangle \langle n | \mu_z | n \rangle = \sum_{n,k} \langle n | \mu_z | k \rangle \langle k | \mu_z | n \rangle = \sum_n \langle n | \mu_z^2 | n \rangle \equiv \text{Tr}(\mu_z^2)$$

La traccia è invariante per cambiamenti di base, possiamo quindi scegliere la base  $|L_z\rangle |S_z\rangle$  e si ha allora

$$\chi = \frac{g_B^2}{kT} \overline{L_z^2 + 4S_z^2 + 2L_z S_z + 2S_z L_z}$$

Sulla base scelta gli operatori  $L_z$  ed  $S_z$  sono indipendenti e si ha

$$\overline{L_z S_z} = \overline{L_z} \overline{S_z} = 0$$

$$\overline{L_z^2} = \frac{1}{2L+1} \sum_{M_L} M_L^2 = \frac{1}{3} L(L+1) \quad \overline{S_z^2} = \frac{1}{2S+1} \sum_{M_S} M_S^2 = \frac{1}{3} S(S+1)$$

e quindi

$$\chi = \frac{1}{kT} g_B^2 \frac{1}{3} [L(L+1) + 4S(S+1)] \quad (10.215)$$

**NOTA:** Non è obbligatorio scegliere la base  $|L_z\rangle|S_z\rangle$ , allo stesso modo si sarebbe potuto scegliere l'usuale base  $|J, M_J\rangle$  usata per diagonalizzare l'interazione  $LS$ , ma sarebbe stato **sbagliato** usare la (10.208) per calcolare gli elementi di matrice di  $\mu_z$  in questa base: nell'espressione (10.208) si è usato il teorema di Wigner-Eckart che lega gli elementi di matrice di  $L_z, S_z$  a quelli di  $J_z$  ma *solo* all'interno della stessa rappresentazione irriducibile, cioè a  $J$  fissato. Se si considerano tutti i valori di  $J$  contemporaneamente non si possono trascurare gli elementi di matrice di  $L_z, S_z$  fuori diagonale.

La derivazione proposta della (10.215) da un lato sembra ragionevole dall'altro incomprendibile: la separazione fra primo e secondo ordine perturbativo nelle (10.196) dipende dal rapporto  $\mu_B B / \Delta_{FS}$  **non dalla temperatura**. Se si considera piccola la separazione di struttura fine la correzione al second'ordine

$$2 \sum_s' \frac{|\langle s | \mu_z | n \rangle|^2}{E_s - E_n}$$

sembra diventare dominante e questo dipende da  $\Delta_{FS}$  e dà un contributo *indipendente* dalla temperatura alla suscettività, esattamente il contrario di quello che c'è scritto nella (10.215). Se supponiamo che in ogni caso, come effettivamente è,  $\mu_B B \ll \Delta_{FS}$  il secondo ordine deve essere trascurabile ma il primo ordine sembrerebbe dare un contributo che è la somma dei contributi (10.209) portando ad una suscettività

$$\chi = \frac{1}{3} \mu_B^2 \frac{1}{(2L+1)(2S+1)} \sum_J g_J^2 J(J+1)(2J+1) \quad (10.216)$$

Questa somma non ha niente a che fare con l'espressione (10.215).

Per spiegare tutti questi punti partiamo dalla media esatta su tutti gli stati di struttura fine, eq.(10.202). Cominciamo a contare le energie a partire dallo stato fondamentale, quindi temperatura alta rispetto alla separazione di struttura fine significherà  $E_n \ll kT$ .  $|n\rangle$  indica uno stato di struttura fine, la media statistica per  $\chi$  su questi stati si scrive, trascurando il termine diamagnetico,

$$\chi = \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}} \left[ \frac{1}{kT} |\langle n | \mu_z | n \rangle|^2 + 2 \sum_s' \frac{\langle n | \mu_z | s \rangle \langle s | \mu_z | n \rangle}{E_s - E_n} \right] \quad (10.217)$$

A denominatore, supponendo  $E_n/kT \ll 1$  si ha semplicemente la degenerazione dello stato

$$Z = \sum_n 1 = (2L+1)(2S+1)$$

L'ordine 0 in  $1/T$  del numeratore è

$$2 \sum_n \sum_s' \frac{\langle n | \mu_z | s \rangle \langle s | \mu_z | n \rangle}{E_s - E_n} \equiv 2 \sum_{n \neq s} \frac{|\langle n | \mu_z | s \rangle|^2}{E_s - E_n} = 0 \quad (10.218)$$

Questa espressione si annulla perché il denominatore è antisimmetrico nello scambio  $s \leftrightarrow n$ , mentre il numeratore è simmetrico. Questo è il motivo per cui non c'è un termine indipendente da  $T$  ad alta temperatura. Questo è in accordo con la (10.215) e non contraddice la (10.211) che si riferiva a temperature inferiori a  $\Delta_{FS}/k$ .

Al termine di ordine  $1/T$  contribuiscono il primo termine della (10.217) ed il termine che deriva dal secondo sviluppando l'esponenziale:

$$\frac{1}{kT} \sum_n \left[ |\langle n | \mu_z | n \rangle|^2 - 2 \sum_{n \neq s} E_n \frac{\langle n | \mu_z | s \rangle \langle s | \mu_z | n \rangle}{E_s - E_n} \right] \quad (10.219)$$

Sfruttando sempre l'antisimmetria possiamo scrivere il secondo di questi termini nella forma

$$-2 \sum_{n \neq s} E_n \frac{|\langle n | \mu_z | s \rangle|^2}{E_s - E_n} = \sum_{n \neq s} (E_s - E_n) \frac{|\langle n | \mu_z | s \rangle|^2}{E_s - E_n} = \sum_{n \neq s} \langle n | \mu_z | s \rangle \langle s | \mu_z | n \rangle \quad (10.220)$$

Ricordiamo ora che gli stati  $|n\rangle$  sono un insieme *completo* per l'insieme dei livelli considerati, in pratica sono della forma  $|\alpha, J, M_J\rangle$  quindi sono semplicemente una base per una rappresentazione (riducibile) del gruppo delle rotazioni. Sommando la (10.220) al primo termine della (10.219) si ha quindi

$$\frac{1}{kT} \left\{ \sum_n \langle n | \mu_z | n \rangle \langle n | \mu_z | n \rangle + \sum_{n \neq s} \langle n | \mu_z | s \rangle \langle s | \mu_z | n \rangle \right\} = \frac{1}{kT} \sum_n \langle n | \mu_z^2 | n \rangle$$

ed infine per la suscettività

$$\chi = \frac{1}{kT} \frac{1}{(2L+1)(2S+1)} \sum_n \langle n | \mu_z^2 | n \rangle \quad (10.221)$$

Questa è esattamente la media (10.214) che abbiamo calcolato precedentemente, quindi riotteniamo il risultato (10.215).

Abbiamo presentato in dettaglio questo calcolo per il suo significato metodologico: fa vedere in dettaglio in che senso dei livelli energetici appaiono degeneri se le differenze di energie sono piccole in confronto a  $kT$ . La cosa interessante appunto è che se si trascurano termini dell'ordine di  $\Delta_{FS}/kT$  questo non solo dice che possiamo considerare degeneri il sistema, dal punto di vista termodinamico, per le variabili come l'energia, e questo è ovvio, ma anche per variabili come la suscettività che regolano la "risposta" del sistema a campi, statici, esterni. In altre parole se si misura la suscettività con precisione  $\Delta_{FS}/kT$  non ci si accorge della struttura fine di un livello, a maggior ragione, ad esempio, non ci si accorge della possibile struttura iperfina.

### 10.12.3 Saturazione e limite classico.

Come abbiamo visto il contributo all'energia magnetica del sistema è proporzionale a  $\frac{(\mu_B B)^2}{kT}$  per il paramagnetismo mentre a  $\frac{(\mu_B B)^2}{E_0}$  per il diamagnetismo. C'è quindi un ampio intervallo di temperature in cui il paramagnetismo è dominante. Supponiamo quindi di trascurare completamente il termine diamagnetico. Il parametro interessante è allora il rapporto  $\mu_B B/kT$ . Fino a questo punto ci siamo limitati allo studio di piccoli campi, vediamo ora cosa succede per campi (relativamente) grandi. Ci limiteremo al caso di un singolo livello di struttura fine, ad esempio un livello con  $S = 0$ . Sapendo che per campi grandi l'effetto Pashen-Back implica semplicemente che possiamo dimenticarci della struttura fine potremmo anche considerare il caso di più livelli ma la trattazione si complicherebbe senza aggiungere nulla di qualitativamente nuovo.

In assenza di diamagnetismo e di struttura fine l'Hamiltoniana di perturbazione

$$-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$$

è diagonale, siamo cioè nella situazione del paragrafo precedente. Il contributo alla funzione di partizione dovuto al campo magnetico può essere calcolato esattamente, senza fare sviluppi in serie. Usando la (10.208) si ha, indicando con  $g$  il fattore giromagnetico:

$$Z = \sum_{M_J} e^{\frac{1}{kT} (\mu_B g M_J B)} \quad (10.222)$$

da cui possiamo calcolarci la magnetizzazione tramite la (10.190)

$$\overline{\mathbf{m}} = kT \frac{\partial}{\partial \mathbf{B}} \log Z$$

Il caso più semplice si ha per  $J = 1/2$ :

$$Z = 2 \cosh \left( \frac{\mu_B g B}{2kT} \right) \quad \overline{m} = \frac{\mu_B g J}{2} \tanh \left( \frac{\mu_B g B}{2kT} \right) \quad (10.223)$$

In particolare per alte temperature:

$$\bar{m} \xrightarrow{T \rightarrow \infty} \left( \frac{\mu_B g}{2} \right)^2 \frac{1}{kT} B$$

e si riconosce ancora la legge di Curie  $\chi \sim 1/T$  e l'accordo con la (10.210) per  $J = \frac{1}{2}$ .

Per momento angolare generico, usando l'identità:

$$\sum_{k=-n}^n x^k = x^{-n} \sum_{k=0}^{2n} x^k = \frac{1}{x^n} \frac{1-x^{2n+1}}{1-x} = \frac{x^{n+\frac{1}{2}} - x^{-n-\frac{1}{2}}}{x^{\frac{1}{2}} - x^{-\frac{1}{2}}}$$

la funzione di partizione  $Z$  si scrive

$$Z = \sinh \left( g_J \mu_B B \left( J + \frac{1}{2} \right) \right) / \sinh \left( g_J \mu_B B \left( \frac{1}{2} \right) \right)$$

e

$$\bar{m} = g \mu_B J L_J \left( \frac{g_J \mu_B J B}{kT} \right) \quad (10.224)$$

Abbiamo introdotto le funzioni di Langevin

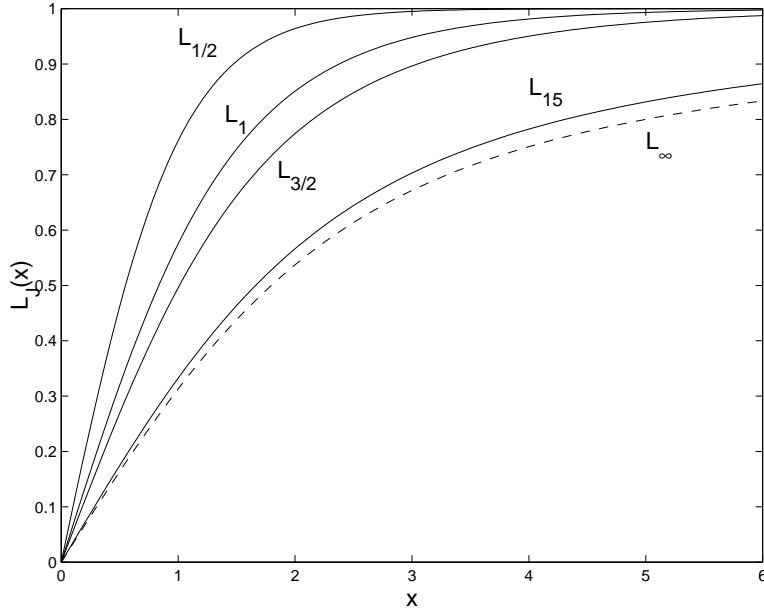


Figura 10.7: Funzioni di Langevin per diversi valori di  $J$ .

$$\begin{aligned} L_J(x) &= \frac{d}{dx} \log \left\{ \sinh \left( \frac{2J+1}{2J} x \right) / \sinh \left( \frac{x}{2J} \right) \right\} = \\ &= \frac{2J+1}{2J} \coth \left( \frac{2J+1}{2J} x \right) - \frac{1}{2J} \coth \left( \frac{x}{2J} \right) \end{aligned} \quad (10.225)$$

Le funzioni di Langevin mostrano chiaramente il limite classico. Per momento angolare  $J$ , classicamente il momento magnetico è  $\mu_0 = \mu_B g_J J$ . Questo fattore è proporzionale all'argomento  $x$  delle funzioni di Langevin. Tenendo fissa questa quantità e facendo il limite  $J \rightarrow \infty$  si ha

$$\lim_{J \rightarrow \infty} L_J(x) = L_\infty(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad \lim_{J \rightarrow \infty} \bar{m} = \mu_0 L_\infty \left( \frac{\mu_0 B}{kT} \right) \quad (10.226)$$

Questo è esattamente il valor medio classico per un'interazione  $-\boldsymbol{\mu}_0 \cdot \mathbf{B}$ . Chiamando  $\theta$  l'angolo fra  $\boldsymbol{\mu}_0$  e  $\mathbf{B}$ , classicamente si ha:

$$\bar{m}_{cl} = \left( \int d\Omega \mu_0 \cos \theta e^{\frac{\mu_0 B \cos \theta}{kT}} \right) / \left( \int d\Omega e^{\frac{\mu_0 B \cos \theta}{kT}} \right) = n\mu_0 \left[ \coth \left( \frac{\mu B}{kT} \right) - \frac{kT}{\mu B} \right]$$

che è proprio la relazione (10.226).

Per grandi valori dell'argomento

$$\lim_{x \rightarrow \infty} L_J(x) = 1$$

e la (10.224) dà:

$$\bar{m} \xrightarrow[B \rightarrow \infty]{} g\mu_B J = \mu_0 \quad (10.227)$$

che ha un significato intuitivo: per grandi valori del campo il momento magnetico atomico si allinea completamente al campo esterno, si ha cioè una saturazione. Il valore limite di questo momento magnetico è proprio il valore classico. Questo effetto, ed il limite classico, sono chiari se si fa un grafico delle funzioni di Langevin, come in figura 10.7

## 10.13 Interazione di quadrupolo.

Consideriamo come nel paragrafo 10.6 l'interazione di un sistema di cariche in campo esterno, diciamo per brevità un atomo:

$$V = \sum a e_a \Phi(\mathbf{q}_a) \quad (10.228)$$

Con le stesse notazioni di quel paragrafo, ponendo

$$\mathbf{q}_a = \mathbf{R} + \mathbf{x}_a$$

e sviluppando in serie il potenziale fino al secondo ordine in  $\mathbf{x}$ , cioè fino al secondo ordine rispetto alle lunghezze caratteristiche del sistema

$$V = \sum a e_a \Phi(\mathbf{R}) + \sum_a e_a (\mathbf{x}_a)_i \frac{\partial \Phi(\mathbf{R})}{\partial R_i} + \frac{1}{2} \sum_a e_a (\mathbf{x}_a)_i (\mathbf{x}_a)_j \frac{\partial^2 \Phi(\mathbf{R})}{\partial R_i \partial R_j}$$

Il fattore

$$X_{ij} = \sum_a e_a (\mathbf{x}_a)_i (\mathbf{x}_a)_j$$

è un tensore simmetrico e possiamo decomporlo in una parte a traccia nulla ed in una proporzionale all'identità

$$X_{ij} = \frac{1}{3} \delta_{ij} X_{kk} + (X_{ij} - \frac{1}{3} X_{kk} \delta_{ij})$$

Il potenziale esterno  $\Phi$  soddisfa l'equazione di Laplace nella zona dell'atomo quindi il termine in  $\delta_{ij}$  non contribuisce all'interazione (10.228). Raccogliendo per comodità un fattore 1/3 abbiamo:

$$V = \sum a e_a \Phi(\mathbf{R}) + \sum_a e_a (\mathbf{x}_a)_i \frac{\partial \Phi(\mathbf{R})}{\partial R_i} + \frac{1}{6} \sum_a e_a (3\mathbf{x}_a)_i (\mathbf{x}_a)_j - (\mathbf{x}_a^2) \delta_{ij} \frac{\partial^2 \Phi(\mathbf{R})}{\partial R_i \partial R_j} \quad (10.229)$$

Consideriamo un sistema neutro,  $\sum_a e_a = 0$ . Il primo termine (10.229) si annulla, il secondo costituisce la già nota interazione di dipolo, l'ultima si chiama interazione di *quadrupolo* ed il tensore

$$Q_{ij} = \sum_a e_a (3\mathbf{x}_a)_i (\mathbf{x}_a)_j - (\mathbf{x}_a^2) \delta_{ij} \quad (10.230)$$

prende il nome di quadrupolo del sistema.

Come già detto nel paragrafo 10.6 il termine di dipolo non dipende dall'origine delle coordinate se la carica totale è nulla. Lo stesso si può dire del tensore di quadrupolo se si annullano sia la carica che il dipolo, come si verifica immediatamente con la sostituzione  $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x} + \mathbf{a}$ . Per sistemi atomici siamo in effetti in questa situazione, nel senso che come abbiamo visto  $\langle \mathbf{d} \rangle = 0$  sugli stati stazionari, quindi il momento di quadrupolo ha un significato intrinseco. Esattamente come nel paragrafo 10.6 le coordinate  $\mathbf{x}_a$  saranno allora le coordinate degli elettroni rispetto al nucleo e la somma andrà fatta sulle cariche elettroniche.

Il termine di interazione di quadrupolo si scrive perciò (sottindendiamo l'indice  $a$  che distingue gli elettroni):

$$H_Q = \frac{1}{6} Q_{ij} \partial_i \partial_j \Phi \quad Q_{ij} = \sum e(3x_i x_j - \mathbf{r}^2 \delta_{ij}) \quad (10.231)$$

Le derivate si intendono calcolate sulla posizione del nucleo.

Per calcolare l'effetto sui livelli energetici dell'Hamiltoniana  $H_Q$  occorre calcolare gli elementi di matrice del tensore  $Q_{ij}$  sugli autostati dell'Hamiltoniana imperturbata. Cominciamo col notare che per uno stato con  $J = 0, J = 1/2$ ,

$$\langle n, J = 0 | Q_{ij} | n, J = 0 \rangle \equiv 0 \quad (10.232)$$

Infatti  $Q_{ij}$  si trasforma come un momento angolare 2 e l'elemento di matrice (10.232) è nullo per le regole di selezione sul momento angolare: la somma di un momento angolare 2 (il quadrupolo) e di un momento angolare  $J = 0, 1/2$  (lo stato) ha come risultato un momento angolare 2, o  $2 \pm 1/2$  che non ha quindi proiezione sul sottospazio degli stati a momento angolare 0 e  $1/2$ . Quindi solo gli stati con momento angolare  $J \geq 1$  possono avere un momento di quadrupolo.

Per  $J > 1/2$  si può ottenere una certa semplificazione utilizzando il teorema di Wigner-Eckart. La media del tensore a traccia nulla  $Q_{ij}$  deve essere proporzionale, su un multipletto a  $J$  fissato, al tensore simmetrico a traccia nulla costruito con  $\mathbf{J}$ . Quindi per uno stato  $|\psi\rangle = |n, J, J_z\rangle$ ,  $n$  indica i numeri quantici aggiuntivi rispetto a  $J, J_z$ ,

$$\langle \psi | Q_{ij} | \psi \rangle = \frac{3Q_J}{2J(2J-1)} \langle \psi | \left( J_i J_j + J_j J_i - \frac{2}{3} \mathbf{J}^2 \delta_{ij} \right) | \psi \rangle \quad (10.233)$$

La normalizzazione nella (10.233) è stata scelta in modo che  $Q_J$  coincida con il valor medio di  $Q_{zz}$  sullo stato con il massimo valore di  $J_z$  nel multipletto, cioè  $J_z = J$ , come è immediato verificare. Per brevità la (10.233) sarà scritta nella forma

$$Q_{ij} = \frac{3Q_J}{2J(2J-1)} \left( J_i J_j + J_j J_i - \frac{2}{3} \mathbf{J}^2 \delta_{ij} \right) \quad (10.234)$$

e  $Q_J$  è detto direttamente *momento di quadrupolo* dello stato.

Notiamo che  $Q_{ij}$ , al contrario del dipolo, è pari sotto inversione spaziale, quindi la simmetria sotto parità impone che siano nulli elementi di parità diversa, e non impone vincoli per il valor medio su uno stato.

Come esempio pratico consideriamo un campo esterno a simmetria assiale, chiamiamo  $z$  l'asse di simmetria. Poichè deve valere l'equazione di Laplace per  $\Phi$  e poichè stiamo assumendo simmetria assiale si deve avere

$$\partial_x^2 \Phi = \partial_y^2 \Phi = A \quad \partial_z^2 \Phi = -2A$$

tutte le altre derivate seconde sono zero perchè non sono invarianti per rotazioni attorno all'asse  $z$ .

L'Hamiltoniana di interazione si riduce perciò a

$$H_Q = \frac{1}{6} (Q_{xx} + Q_{yy} - 2Q_{zz}) A = -\frac{1}{2} Q_{zz} A$$

nell'ultimo passaggio abbiamo usato il fatto che  $Q_{ij}$  è a traccia nulla. Utilizzando la (10.233) si ha

$$\delta E = \frac{Q_J}{2J(2j-1)} (J(J+1) - 3M^2) \quad (10.235)$$

dove  $M$  è l'autovalore di  $J_z$ .

Come è sottinteso dalla notazione il numero  $Q_J$  dipende da  $J$ , cioè dal momento angolare totale. D'altronde l'operatore  $Q_{ij}$  è composto da sole variabili orbitali. Se la separazione di struttura fine è maggiore dell'energia di interazione di quadrupolo, cosa che senz'altro supporremo,  $L, S$  sono buoni numeri quantici quindi deve essere possibile esprimere  $Q_J$  in termini di sole variabili orbitali, ovvero, scrivendo il teorema di Wigner-Eckart per la sola parte orbitale:

$$Q_{ij} = \frac{3Q_L}{2L(2L-1)} \left( L_i L_j + L_j L_i - \frac{2}{3} \mathbf{L}^2 \delta_{ij} \right) \quad (10.236)$$

La (10.236) è intesa come valor medio sulle sole funzioni d'onda orbitali, trascurando le variabili di spin.

La relazione fra  $Q_J$  e  $Q_L$  dipende solo dal teorema di Wigner-Eckart, non dal particolare tensore considerato. Nel complemento 10.G è affrontato esattamente questo problema per il tensore  $\hat{\mathbf{r}}_i \hat{\mathbf{r}}_j - \frac{1}{3} \delta_{ij}$  ed è dimostrato che il rapporto dei coefficienti nelle espressioni in termini di  $J$  e di  $L$  è determinato dalla relazione

$$\frac{3Q_J}{2J(2J+1)} = \frac{3Q_L}{2L(2L-1)} \cdot d(J, L, S) \quad (10.237)$$

dove  $d$  è una costante, scritta nella equazione (10.399a). Nel caso particolare di spin 1/2, il più semplice dopo lo spin 0, la costante vale, vedi (10.400)

$$d = \begin{cases} \frac{2L-1}{2L+1} & J = L + \frac{1}{2} \\ \frac{2L+3}{2L+1} & J = L - \frac{1}{2} \end{cases}$$

e la (10.237) si semplifica in

$$Q_J = Q_L \quad (J = L + \frac{1}{2}) \quad Q_J = \frac{(L-1)(2L+3)}{L(2L+1)} Q_L \quad (J = L - \frac{1}{2}) \quad (10.238)$$

Come esempio calcoliamo i momenti di quadrupolo per l'atomo di idrogeno nello stato  $2p$ . Dalla definizione di  $Q_L$  si ha:

$$Q_L = \langle 2p, L_z = +1 | (3z^2 - r^2) | 2p, L_z = +1 \rangle \quad (10.239)$$

Usando le armoniche sferiche

$$Y_{1,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{\sin \theta}{\sqrt{2}} e^{i\pm\varphi} \quad (10.240)$$

possiamo separare la parte angolare dalla parte radiale e scrivere

$$Q_L = \langle r^2 \rangle \int d\Omega \frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta (3 \cos^2 \theta - 1) = -\frac{4}{5} \langle r^2 \rangle \quad (10.241)$$

Usando  $\langle r^2 \rangle = a_B^2 \frac{n^2}{2} (5n^2 + 1 - 3L(L+1))$  si ricava, per lo stato  $2p$

$$Q_L = -\frac{4}{5} \cdot 30a_B^2 = 24a_B^2 \quad (10.242)$$

Effettuando direttamente il calcolo di  $Q_J$  dobbiamo distinguere fra lo stato  $2p_{3/2}$  e lo stato  $2p_{1/2}$ . Al solito il valore di  $Q_J$  è quello calcolato sulla componente più alta del multipletto. Nel primo caso, separando la parte di spin dalla parte orbitale

$$|2p, \frac{3}{2}, +\frac{3}{2}\rangle = |+1\rangle |+\frac{1}{2}\rangle$$

e quindi banalmente

$$Q_J = \langle +1 | (3z^2 - r^2) | +1 \rangle \langle +\frac{1}{2} | +\frac{1}{2} \rangle = \langle +1 | (3z^2 - r^2) | +1 \rangle = Q_L$$

in accordo con la (10.238).

Nel secondo caso dobbiamo trovare zero, avendosi  $J = 1/2$ . Il termine più alto del multipletto ha  $J_z = 1/2$  ed usando i coefficienti di Clebsh-Gordan:

$$|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} |1\rangle |-\frac{1}{2}\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}} |0\rangle |\frac{1}{2}\rangle$$

Poichè l'operatore non coinvolge lo spin, o anche perchè ha  $(3z^2 - r^2)$  ha regola di selezione  $\Delta L_z = 0$

$$Q_J = \langle r^2 \rangle \int d\Omega (3 \cos^2 \theta - 1) \left( \frac{2}{3} |Y_{11}|^2 + \frac{1}{3} |Y_{10}|^2 \right)$$

usando  $Y_{10} = \sqrt{3/4\pi} \cos \theta$  assieme alle (10.240) si ottiene  $Q_J = 0$ , come aspettato.

## 10.14 Cambiamenti delle condizioni al bordo.

Alcuni problemi in Meccanica Quantistica possono essere schematizzati come il moto di una particella all'interno di una regione delimitata da una certa superficie

$$S_0(\mathbf{x}) = 0 \quad (10.243)$$

Nel caso dell'equazione di Schrödinger il tipico problema agli autovalori è nella forma<sup>6</sup>:

$$H\psi = E\psi \quad \psi|_{S_0} = 0 \quad (10.244)$$

Supponiamo di saper risolvere il problema (10.244), cosa succede se si cambia di poco il bordo? cioè se la superficie è delimitata da

$$S(\mathbf{x}) = 0 \quad (10.245)$$

Una strategia possibile è cercare un cambiamento di variabili in modo tale che

$$\mathbf{x} = f(\xi) : \quad S(x(\xi)) = S_0(\xi) \quad (10.246)$$

cioè esprimendo la nuova superficie tramite il cambiamento di variabile si ritorna alla vecchia superficie  $S_0$  e quindi alla nota condizione al contorno. Per quanto riguarda l'Hamiltoniana, questa dipende da  $\mathbf{x}$ , scriviamo  $H(x)$  per chiarezza. Possiamo ora scrivere l'identità

$$H(x) = H(\xi) + (H(x) - H(\xi)) \equiv H(\xi) + V \quad (10.247)$$

Il problema in termini della variabile  $\xi$  è quello noto, essendo la superficie in questa variabile nella forma  $S_0(\xi) = 0$ , e per piccoli cambiamenti di superficie la variazione dell'Hamiltoniana può essere trattata perturbativamente. La variazione di energia dei livelli sarà perciò

$$\delta E = \langle \psi | H(x(\xi)) - H(\xi) | \psi \rangle \quad (10.248)$$

dove  $|\psi\rangle$  è l'autostato dell'hamiltoniana di partenza. Consideriamo alcuni esempi prima di discutere alcune proprietà della (10.248).

<sup>6</sup>Tutto quello che diremo vale senza cambiamenti per condizioni più generali del tipo  $\alpha\psi + \beta\partial_n\psi = 0$ , dove  $\partial_n$  è la derivata normale alla superficie.

### Particella in un parallelepipedo.

Per controllare la (10.248) consideriamo un caso esattamente risolubile. una particella libera di massa  $m$  confinata in un parallelepipedo di lati  $(a, b, c)$ . Come è noto i livelli di energia sono dati da

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta \quad E = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m} \left( \frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right) \quad (10.249)$$

Quindi una variazione del tipo

$$a \rightarrow a(1 + \delta_a) \quad b \rightarrow b(1 + \delta_b) \quad c \rightarrow c(1 + \delta_c) \quad (10.250)$$

con  $\delta_a, \delta_b, \delta_c \ll 1$ , produce una variazione di energia

$$\delta E = -2 \frac{\hbar^2\pi^2}{2m} \left[ \delta_a \frac{n_1^2}{a^2} + \delta_b \frac{n_2^2}{b^2} + \delta_c \frac{n_3^2}{c^2} \right] \quad (10.251)$$

Il cambiamento di variabili per annullare la funzione d'onda sul parallelepipedo modificato è naturalmente (la scriviamo per variazioni arbitrarie):

$$x = (1 + \delta_x)\xi_1 \quad y = (1 + \delta_y)\xi_2 \quad z = (1 + \delta_z)\xi_3 \quad (10.252)$$

in questo modo quando  $(\xi_1, \xi_2, \xi_3) = (a, b, c)$  le coordinate originali giacciono sulla frontiera modificata. La perturbazione  $V$  della (10.247) è allora, per piccole variazioni, ribattezzando di nuovo  $(\xi_1, \xi_2, \xi_3)$  con  $(x, y, z)$ :

$$V = \left( -2\delta_x \frac{\partial^2}{\partial x^2} - 2\delta_y \frac{\partial^2}{\partial y^2} - 2\delta_z \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \right] \quad (10.253)$$

Notiamo che la (10.253) vale, come trasformazione di scala delle coordinate, per **qualsiasi geometria**, il modello particolare, il parallelepipedo in questo caso, interviene quando si effettua il valor medio di  $V$  sullo stato. Siccome in un parallelepipedo l'Hamiltoniana è separabile nelle tre variabili cartesiane si ha, con  $(\delta_x, \delta_y, \delta_z) = (\delta_a, \delta_b, \delta_c)$

$$\delta E = \frac{\hbar^2}{2m} \left[ -2\delta_a \frac{n_1^2\pi^2}{a^2} - 2\delta_b \frac{n_2^2\pi^2}{b^2} - 2\delta_c \frac{n_3^2\pi^2}{c^2} \right] \quad (10.254)$$

in accordo con la (10.251). Notiamo che nella trasformazione di scala (10.251) si ha una trasformazione di volume  $\delta V = 3(\delta_a + \delta_b + \delta_c)V$ . Per deformazioni uguali,  $\delta_a = \delta_b = \delta_c$ ,  $\delta V = 3\delta_a V$  e la (10.253) implica

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial V} = -\frac{2}{3} \frac{\langle E \rangle}{V} \quad (10.255)$$

Questa è l'analogo dell'equazione di stato di un gas perfetto, o meglio è, come vedremo, una espressione del teorema del viriale. Alla (10.255) ci si può arrivare, per una particella libera, considerando una geometria qualunque. In una trasformazione di scala cambiano solo le distanze, mentre gli angoli rimangono invariati, questo corrisponde ad una trasformazione  $r \rightarrow (1 + \lambda)r$ . Per ridursi al caso non riscalato occorre perciò la trasformazione di variabili

$$r = (1 + \lambda)\rho$$

Poichè il laplaciano, cioè l'energia, è una funzione omogenea di grado  $-2$  in  $r$ ,

$$\Delta_r = \frac{1}{(1 + \lambda)^2} \Delta_\rho \simeq (1 - 2\lambda) \Delta_\rho \quad (10.256)$$

come si verifica immediatamente in coordinate polari. Nella trasformazione il volume, che è una grandezza omogenea di grado 3 cambia con  $\delta V = 3\lambda V$ . Dalle equazioni (10.247), (10.256) segue allora

$$\delta E = -2\lambda \langle E \rangle = -\frac{2}{3} \frac{\delta V}{V} \langle E \rangle \quad (10.257)$$

che è la (10.255) per una geometria generica. Siccome abbiamo visto che la variazione di scala è universale, cioè vale per qualunque geometria, interessiamoci ora ai cambiamenti di forma, cioè a fisso volume. Consideriamo il caso di una sfera, leggermente più complicato del parallelepipedo.

### Particella in una buca sferica.

Un modello di nucleo ultrasemplificato consiste nel considerare i nucleoni come particelle libere in una buca di potenziale sferica, di raggio  $R$ , nel limite di buca molto profonda il confinamento diventa geometrico, cioè la funzione d'onda ha supporto solo all'interno della sfera. Ricordiamo che gli autostati sono descritti da funzioni d'onda di particella libera e gli autovalori sono determinati imponendo che la funzione d'onda si annulli sulla sfera:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}; \quad \psi = R_{kl} Y_{\ell,m}(\theta, \varphi); \quad R''_{kl} + \frac{2}{r} R'_{kl} + \left[ k^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] R_{kl} = 0 \quad (10.258)$$

Supponiamo che il nucleo subisca una deformazione che lo porti ad assumere una forma di ellissoide di rotazione allungato

$$S(\mathbf{x}) = \frac{x^2}{b^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{a^2} - 1 = 0 \quad (10.259)$$

Per piccole deformazioni

$$a = R(1 + \delta_a) \quad b = R(1 - \delta_b)$$

Il volume di un ellissoide è  $4\pi/3ab^2$  quindi se imponiamo che non cambi, cioè se ci interessiamo solo alla variazione di forma, otteniamo  $\delta_a = 2\delta_b$ . La trasformazione di variabili che riporta l'ellissoide alla sfera è ancora la (10.252) e la perturbazione sembra la (10.253), in cui imponendo il vincolo di volume,  $\delta_x = \delta_y = -\delta_b$  e  $\delta_z = 2\delta_b$ :

$$V = 2\delta_b \left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} - 2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \right] = 2\delta_b \left[ \Delta - 3 \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \right] \quad (10.260)$$

Nella (10.260) si riconosce proprio la componente  $zz$  di un operatore tipo quadrupolo,  $3\partial_i\partial_j - \delta_{ij}\Delta$ , cioè un tensore simmetrico a traccia nulla, quindi dalla (10.234) abbiamo, su uno stato con  $L, M$  fissati,  $M$  è l'autovalore di  $L_z$ :

$$\delta E = \frac{3Q}{L(2L-1)} \left[ M^2 - \frac{1}{3}L(L+1) \right] \quad (10.261)$$

dove  $Q$  indica il valor medio dell'operatore sul termine più alto del multipletto, con  $M = L$ . Il calcolo esplicito è fatto in fondo al paragrafo e risulta

$$Q = 2\delta_b \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \right] \left[ -k^2 \frac{2L}{2L+3} \right] = 2\delta_b E \frac{2L}{2L+3}$$

e quindi

$$\delta E = (3\delta_b) E \frac{4}{(2L+3)(2L-1)} \left[ M^2 - \frac{1}{3}L(L+1) \right] \quad (10.262)$$

Se si vuole tener conto dell'interazione spin-orbita occorre sostituire  $Q$  con  $Q_J$  secondo la procedura sviluppata nello studio egli elementi di matrice del quadrupolo.

### Deformazione generica.

Uno dei vantaggi nella formulazione (10.248) è che si ha completa libertà nella scelta della trasformazione, purchè si abbia corrispondenza fra la superficie “semplice”,  $S_0$  e quella da studiare,  $S$ . Sfruttiamo questo fatto per capire la variazione dei livelli in una buca sferica per una *arbitraria* variazione della superficie. Ci limiteremo a variazioni a simetria assiale, cioè non dipendenti dall’angolo  $\varphi$  per non complicare troppo l’esposizione ma sarà chiaro come il metodo si possa estendere anche al caso generale.

La più generale forma di una superficie “quasi sferica” è

$$r = R(1 + f(\theta)) \quad (10.263)$$

$f$ , da intendersi a quadrato trascurabile, è sviluppabile in serie di armoniche sferiche:

$$f = \sum_{\ell} a_n Y_{\ell 0} \quad (10.264)$$

Se si impone che il volume sia costante non c’è il termine proporzionale a  $Y_{00}$ , infatti il volume contenuto dalla superficie è

$$V = \int r^2 dr d\Omega \sim \int d\Omega \frac{1}{3} R^3 (1 + 3f)$$

e l’unico termine della (10.264) che può dare un contributo non nullo è appunto  $a_0 Y_{00}$ . Volendo studiare le sole variazioni di forma, quelle di volume già sappiamo come funzionano, poniamo  $a_0 = 0$ .

Come esempio, la (10.259) si può riscrivere nella forma

$$x^2(1 + 2\delta_b) + y^2(1 + 2\delta_b) + z^2(1 - 2\delta_a) = R^2 \quad (10.265a)$$

$$r^2(1 - 2\delta_b(3\cos^2\theta - 1)) = R^2 \Rightarrow r \sim R(1 + \delta_b(3\cos^2\theta - 1)) \quad (10.265b)$$

Compare solo il termine con  $\ell = 2$ , come prevedibile, essendo il risultato precedente espribile tramite un tensore di quadrupolo. La superficie (10.263) può essere ricondotta alla sfera di raggio  $R$  tramite il cambiamento di variabili:

$$r = \rho(1 + f(\theta)) \quad \rho \sim r(1 - f) \quad \theta' = \theta \quad \varphi' = \varphi \quad (10.266)$$

In questa trasformazione di variabili si avrà una variazione in forma dell’operatore di Laplace e lo spostamento in energia dei livelli sarà dato da

$$\delta E = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \right] \langle \delta[\Delta] \rangle \quad (10.267)$$

In coordinate polari

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right] \quad (10.268)$$

$$= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[ \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right] \quad (10.269)$$

Scriviamo allora, al primo ordine in  $f$  i termini che contribuiscono a  $\delta[\Delta]$  utilizzando il cambiamento di variabili (10.266). Occorre fare attenzione alla trasformazione della variabile  $\theta$ :

$$\frac{\partial}{\partial r} \simeq \frac{\partial\rho}{\partial r} \frac{\partial}{\partial\rho} = (1 - f) \frac{\partial}{\partial\rho} \Rightarrow \frac{\partial^2}{\partial r^2} \simeq \frac{\partial\rho}{\partial r} \frac{\partial}{\partial\rho} = (1 - 2f) \frac{\partial^2}{\partial\rho^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial\theta} = \frac{\partial\theta'}{\partial\theta} \frac{\partial}{\partial\theta'} + \frac{\partial\rho}{\partial\theta} \frac{\partial}{\partial\rho} \simeq \frac{\partial}{\partial\theta'} - f' r \frac{\partial}{\partial\rho} \simeq \frac{\partial}{\partial\theta'} - f' \rho \frac{\partial}{\partial\rho}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} \simeq \left( \frac{\partial}{\partial\theta'} - f' \rho \frac{\partial}{\partial\rho} \right) \left( \frac{\partial}{\partial\theta'} - f' \rho \frac{\partial}{\partial\rho} \right) \simeq \frac{\partial^2}{\partial\theta'^2} - 2f' \rho \frac{\partial}{\partial\rho} \frac{\partial}{\partial\theta'} - f'' \rho \frac{\partial}{\partial\rho}$$

$$\frac{\cos\theta}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \simeq \frac{\cos\theta'}{\sin\theta'} \left( \frac{\partial}{\partial\theta'} - f' \rho \frac{\partial}{\partial\rho} \right)$$

Quindi, al primo ordine in  $f$ , riscrivendo  $r, \theta, \varphi$  per le variabili:

$$\delta[\Delta] = -2f\Delta - 2\frac{1}{r}f'\frac{\partial}{\partial r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{1}{r}f''\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{1}{r}f'\frac{\partial}{\partial r} \quad (10.270)$$

L'integrale in  $\theta$  annulla gli ultimi tre termini, infatti nel valor medio su uno stato, integrando per parti:

$$\begin{aligned} \int \sin\theta d\theta \left[ -2f'Y^*\frac{\partial Y}{\partial\theta} - f''|Y|^2 - f'\frac{\cos\theta}{\sin\theta}|Y|^2 \right] &= \\ = \int d\theta \left[ -\sin\theta f'\frac{d|Y|^2}{d\theta} - f''\sin\theta|Y|^2 - f'\cos\theta|Y|^2 \right] &= 0 \end{aligned}$$

Quindi il risultato generale è

$$\langle \delta[\Delta] \rangle = -2f\Delta \quad \delta E = -2\langle f \rangle E \quad (10.271)$$

e l'ultima media è solo un integrale angolare, in pratica un coefficiente di Clebsh-Gordan.

Il risultato (10.271) ha una interpretazione fisica interessante: l'energia scala come  $1/r^2$  in questo problema, una variazione percentuale  $\lambda$  del raggio provoca perciò un cambiamento  $\delta E = -2\lambda E$ . La (10.271) dice che questa affermazione è vera in generale, come media sullo stato, qualunque sia il tipo di deformazione, quindi anche se dipende da  $\theta$ .

Come controllo del risultato riconsideriamo il caso precedente dove  $f = 3\delta_b(\cos^2\theta - \frac{1}{3})$ , v. eq.(10.265b). L'integrale angolare è, vedi eq.(10.294b)

$$\int d\Omega |Y_{LM}|^2 (\cos^2\theta - \frac{1}{3}) = -\frac{2}{3} \cdot \frac{3M^2 - L(L+1)}{(2L-1)(2L+3)}$$

dando così il risultato

$$\delta E = 12\delta_b \cdot \frac{M^2 - \frac{1}{3}L(L+1)}{(2L-1)(2L+3)}$$

in accordo con la (10.262).

### Influenza delle condizioni al contorno.

Il risultato (10.248) che qui riportiamo per comodità

$$\delta E = \langle \psi | H(x(\xi)) - H(\xi) | \psi \rangle \quad (10.272)$$

presenta, nella sua semplicità, alcune sottigliezze sulla definizione degli operatori e dell'Hamiltoniana che meritano di essere messe in luce.

Poniamo il problema sotto forma di domande

- 1) L'equazione di Schrödinger è un'equazione differenziale: è perfettamente legittimo fare i cambiamenti di variabile, ed il risultato chiaramente non dipende dai "nomi" che si assegnano alle variabili. Quindi se partiamo da una soluzione dell'equazione di Schrödinger con autovalore  $E_0$

$$H(x)\psi_0(x) = E_0\psi_0(x) \quad \psi_0(x) = 0 \quad x \in S_0 \quad (10.273)$$

si può benissimo fare il cambiamento di variabile dell'equazione (10.246) e scrivere

$$H(x(\xi))\psi_0(x(\xi)) = E_0\psi_0(x(\xi)) \quad (10.274)$$

Come fanno gli autovalori di  $H(x(\xi))$  e  $H(\xi)$  ad essere diversi e dare un risultato non nullo nella (10.272)?.

- 2) Si può anche decidere di fare una trasformazione di variabili che *non cambi* il bordo, oppure, il bordo può essere all'infinito e quindi non cambiare. Non può essere che in questo caso si abbia un risultato non nullo, questo *deve essere* un semplice cambiamento di variabili. D'altronde questo non è così ovvio dalla equazione (10.272): dove compare il bordo in questa equazione?

Cominciamo dal primo punto. è vero che effettuando le derivate necessarie  $\psi_0(x(\xi))$  soddisfa l'equazione (10.274) ma **non soddisfa**, al bordo di  $\xi$  alla corretta condizione al contorno. Infatti la trasformazione  $f: \xi \rightarrow x(\xi)$  è fatta apposta per effettuare la corrispondenza

$$f(S_0) = S_1$$

quindi al bordo di  $\xi$  la funzione  $\psi_0(x(\xi))|_{\xi \in S_0} = \psi_0(S_1) \neq 0$ . Chiamiamo  $V_0$  il volume delimitato da  $S_0$  e  $V_1$  il volume delimitato da  $S_1$ . Potrebbe venire l'idea di restringere la funzione  $\psi_0$  in un opportuno sottinsieme di  $V_0$ , diciamo  $V_\alpha$  in modo che sul bordo di  $V_\alpha$  la funzioni si annulli. Questo non si può fare: se immaginiamo  $f$  vicina all'identità e quindi localmente invertibile,  $f(S_\alpha) \neq S_1$ , e quindi la condizione al contorno non sarebbe verificata su  $S_1$ .

Notiamo che se il bordo non cambia, cioè se  $S_0 = S_1$  allora  $\psi_0(x(\xi))$  è **una soluzione** con le corrette condizioni al bordo, quindi l'autovalore non deve cambiare, e questo ci tranquillizza almeno sul fatto ovvio che si possa cambiare variabile in un'equazione differenziale.

Resta comunque il problema di capire dove che c'è scritto che gli autovalori delle Hamiltoniane sono diversi e dove c'entra il bordo.

La (10.274) benchè non dia l'autostato cercato è un'equazione differenziale soddisfatta da  $\psi_0(x(\xi))$ . Integriamola per  $\xi \in V_0$  dopo aver moltiplicato per  $\psi_0$ , che supporremo reale per semplicità:

$$\int d\xi J(\xi) \psi_0(x(\xi)) H(x(\xi)) \psi_0(x(\xi)) = E_0 \int d\xi J(\xi) \psi_0(x(\xi)) \psi_0(x(\xi)) \quad (10.275)$$

Abbiamo introdotto per completezza anche lo Jacobiano della trasformazione di variabili  $\xi \rightarrow x$ , anche se non gioca alcun ruolo nel seguito.

L'integrale a destra nella (10.275) non è uno, perché al variare di  $\xi$  in  $V_0$  l'immagine  $x$  non copre necessariamente  $V_0$ . Comunque per piccole trasformazioni possiamo scrivere

$$J = 1 + \delta J \quad H(x(\xi)) = H(\xi) + \delta H \quad \psi_0(x(\xi)) = \psi_0 + \delta \psi_0 \quad (10.276)$$

Ad esempio se  $x^i = \xi^i + f^i(\xi)$ , con  $f$  piccola,

$$\psi_0(x(\xi)) = \psi_0(\xi) + f^i \partial_i \psi_0 \quad (10.277)$$

All'ordine 0 ricordiamo che  $\psi_0$  è normalizzata ed autostato di  $H(\xi)$  quindi la (10.275) è un'identità. Uguagliando il primo ordine nelle variazioni si ha

$$\int_\xi (\delta J \psi_0^2 + \delta \psi_0 H(\xi) \psi_0 + \psi_0 H(\xi) \delta \psi_0 + \psi_0 \delta H \psi_0) = E_0 \int_\xi (\delta J \psi_0^2 + 2 \psi_0 \delta \psi_0) \quad (10.278)$$

$\delta J$  si semplifica in ogni caso, quindi come anticipato non entra nell'argomento. Nella (10.278) compare esattamente l'elemento di matrice di  $\delta H$  che stima l'incremento degli autovalori. Portando a destra tutto il resto

$$\int_\xi \psi_0 \delta H \psi_0 = \int_\xi [\delta \psi_0 (E_0 - H(\xi)) \psi_0 + \psi_0 (E_0 - H(\xi)) \delta \psi_0] \quad (10.279)$$

Quindi se  $H$  è autoaggiunto otteniamo  $\langle \delta H \rangle = 0$ . Il punto è che  $H$  è autoaggiunto **solo** sulle funzioni che si annullano sul bordo  $S_0$ , e  $\delta \psi_0$  non appartiene a questo spazio, o come

si dice tecnicamente non appartiene al dominio di hermiticità di  $H(\xi)$ . Lo si vede bene nell'espressione (10.277):

$$\delta\psi_0(S_0) = f^i(S_0)\partial_i\psi_0(S_0) \neq 0$$

Usando la forma  $-\hbar^2/2m\Delta$  per l'Hamiltoniana, integriamo allora per parti la (10.279) tenendo conto dei termini al bordo e usando il teorema di Stokes:

$$\begin{aligned} \int_{\xi} \psi_0 \Delta \delta \psi_0 &= \int_{\xi} \nabla(\psi_0 \nabla \delta \psi_0) - \int \nabla \psi_0 \nabla \delta \psi_0 = \\ &= \int_{S_0} \mathbf{n}(\psi_0 \nabla \delta \psi_0) - \int \mathbf{n}(\delta \psi_0 \nabla \psi_0) + \int \Delta \psi_0 \delta \psi_0 \end{aligned} \quad (10.280)$$

$\mathbf{n}$  è la normale alla superficie  $S_0$ . Il terzo termine nella (10.280) è quello solito e va a cancellare  $E_0$  nella (10.279). Il primo è nullo perchè  $\psi_0(S_0) = 0$ , resta il secondo:

$$\langle \psi_0 | \delta H | \psi_0 \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{S_0} \mathbf{n}(\delta \psi_0 \nabla \psi_0) = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{S_0} n^i (f^k \partial_k \psi_0) \partial_i \psi_0 \quad (10.281)$$

Nella (10.281) è esplicitamente evidente che *tutto* il contributo proviene dal bordo, e che se la deformazione lascia invariante il bordo, cioè  $f^i(S_0) = 0$  l'autovalore non cambia. Vediamo che il valore di  $f^i$  all'interno del dominio non gioca alcun ruolo, è questo il motivo per cui l'espressione di  $\delta E$  è la stessa qualunque sia la trasformazione scelta.

Solo la combinazione simmetrica del tensore  $n^i f^k$  contribuisce alla (10.281), possiamo come al solito decomporre questo tensore in una parte a traccia nulla ed in una parte proporzionale all'identità:

$$(n^i f^k)_{symm} = \frac{1}{2}(n^i f^k + n^k f^i - \frac{2}{3}\delta_{ik}\mathbf{n} \cdot \mathbf{f}) + \frac{1}{3}\delta_{ik}\mathbf{n} \cdot \mathbf{f}$$

Lasciamo al lettore il compito di interpretare la (10.281) come "tensore degli sforzi" della trasformazione.

Come controllo riconsideriamo il caso del parallelepipedo. Poniamo l'origine delle coordinate in un vertice del solido. Consideriamo una deformazione alla volta, ad esempio quella relativa alla coordinata  $x$ :  $\mathbf{f}$  ha solo la prima componente e vale

$$\mathbf{f} = \delta_a x \cdot (1, 0, 0) \quad (10.282)$$

Le autofunzioni del problema sono date da

$$\psi_{n_1, n_2, n_3} = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n_1 \pi x}{a} \sqrt{\frac{2}{b}} \sin \frac{n_2 \pi y}{b} \sqrt{\frac{2}{c}} \sin \frac{n_3 \pi z}{c} \equiv \varphi_{n_1}(x, a) \varphi_{n_2}(y, b) \varphi_{n_3}(z, c)$$

ed il contributo delle sei facce all'integrale (10.281) è, a parte il fattore  $-\hbar^2/2m$ :

$$\begin{aligned} I_1 &= \int dy dz \left[ \partial_x \psi \partial_x \psi f_1 \Big|_{x=a} - \partial_x \psi \partial_x \psi f_1 \Big|_{x=0} \right] \\ I_2 &= \int dz dx \left[ \partial_y \psi \partial_x \psi f_1 \Big|_{y=b} - \partial_y \psi \partial_x \psi f_1 \Big|_{y=0} \right] \\ I_3 &= \int dx dy \left[ \partial_z \psi \partial_x \psi f_1 \Big|_{z=c} - \partial_z \psi \partial_x \psi f_1 \Big|_{z=0} \right] \end{aligned}$$

Per  $I_1$ :

$$I_1 = \int_0^b dy \int_0^c dz |\varphi_{n_2}(y, b)|^2 |\varphi_{n_3}(z, c)|^2 (a \delta_a) \left[ \frac{2}{a} \right] \left[ \frac{n_1^2 \pi^2}{a^2} \right] \cos^2 \frac{n_1 \pi x}{a} \Big|_{x=a} = 2 \delta_a \left[ \frac{n_1^2 \pi^2}{a^2} \right]$$

$I_2$  e  $I_3$  sono nulli, infatti consideriamo ad esempio la parte dipendente da  $y$  in  $I_2$ . Ci sono due fattori, uno per ogni funzione  $\psi$ . Nella parte  $\partial_x \psi$  la componente in  $y$  non viene modificata, e la funzione si annulla sul bordo, quindi:

$$\varphi(y) \partial_y \varphi(y) \Big|_{y=b} = 0$$

la stessa cosa vale per gli altri termini. Quindi il contributo di questa deformazione alla variazione di energia è

$$\delta E = -\frac{\hbar^2}{2m} I_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} 2\delta_a \left[ \frac{n_1^2 \pi^2}{a^2} \right] \quad (10.283)$$

in accordo con la (10.251).

L'ultimo dubbio potrebbe sorgere sulla correttezza della derivazione fatta all'inizio del capitolo per la variazione degli autovalori, visto che in questo caso i domini di  $H$  e  $H + \delta H$  sono diversi. Vediamo che non è così.

Sia  $\psi(x)$  l'autovalore di  $H(x)$  nel dominio  $V_1$  e  $E_1$  l'autovalore corrispondente

$$H(x)\psi(x) = E_1 \psi(x) \quad (10.284)$$

In assenza di deformazione i domini coincidono e anche gli autovalori. Poniamo allora, passando alle variabili  $\xi$ :

$$\psi(x(\xi)) = \psi_0(\xi) + \delta\psi \quad \int_{V_0} \psi_0 \delta\psi = 0 \quad (10.285)$$

La condizione di ortogonalità nella (10.285) è corretta perché  $\delta\psi$  è assunto essere al primo ordine nella perturbazione, quindi tutte le altre quantità, compreso il dominio di integrazione, possono essere considerate all'ordine 0. Sviluppiamo la (10.284) al primo ordine e integriamo dopo aver moltiplicato per  $\psi_0(\xi)$ :

$$\int_{V_0} \psi_0(\xi) [(H(\xi) + \delta H)(\psi_0 + \delta\psi)] = E_1 \int_{V_0} (\psi_0^2 + \psi_0 \delta\psi) \quad (10.286)$$

A destra il primo integrale è 1 perché  $\psi_0(\xi)$  è normalizzata proprio sul volume  $V_0$ , il secondo integrale è nullo per la (10.285). Si ha allora, usando che  $H(\xi)\psi_0(\xi) = E_0\psi_0(\xi)$ :

$$E_0 + \int_{V_0} [\psi_0 \delta H \psi_0 + \psi_0 H(\xi) \delta\psi] = E_1 \quad (10.287)$$

Il punto cruciale ora è che  $\psi(S_1) = 0$  i punti su  $S_1$  sono l'immagine di  $S_0$  quindi, per come abbiamo definito  $\delta\psi$ :

$$0 = \psi(S_1) = \psi(\xi \in S_0) + \delta\psi(S_1)$$

il primo termine è nullo per la condizione al contorno di  $\psi_0$ , il secondo, essendo del primo ordine, può essere calcolato anche in  $S_0$ , quindi, a meno di termini del secondo ordine  $\delta\psi(S_0) = 0$ . Quindi nella (10.287)  $H$  può essere integrato per parti ed agendo a sinistra dà

$$E_0 \int_{V_0} \psi_0 \delta\psi = 0$$

Risulta allora

$$E_1 = E_0 + \langle \psi_0 | \delta H | \psi_0 \rangle$$

che è il risultato aspettato.

**Calcolo elemento di matrice.**

L'elemento di matrice da calcolare è

$$\begin{aligned}\mathcal{M} &= \int d^3\mathbf{x} \psi^* (\Delta - 3 \frac{\partial}{\partial z^2}) \psi = -k^2 - 3\mathcal{M}_1 \\ \mathcal{M}_1 &= \int d^3\mathbf{x} \psi^* \frac{\partial}{\partial z^2} \psi = - \int d^3\mathbf{x} \frac{\partial \psi^*}{\partial z} \frac{\partial \psi}{\partial z^2}\end{aligned}\quad (10.288)$$

La funzione d'onda con  $M = L$  ha la forma

$$\psi = R \cdot C \left( \frac{x+iy}{r} \right)^L \quad (10.289)$$

dove  $C$  è la costante di normalizzazione per l'armonica sferica  $Y_{LL}$ . Quindi la derivata rispetto a  $z$  agisce solo sul fattore  $R/r^L$  dando

$$\partial_z \psi = \frac{z}{r} \left[ \frac{R'}{r^L} - L \frac{R}{r^{L+1}} \right] C(x+iy)^L = \cos \theta \left[ R' - L \frac{R}{r} \right] Y_{LL} \quad (10.290)$$

L'elemento di matrice (10.288) ha quindi la forma

$$\mathcal{M}_1 = - \int d^3\mathbf{x} \cos^2 \theta \left[ R' - L \frac{R}{r} \right]^2 |Y_{LL}|^2 \quad (10.291)$$

L'integrale radiale, integrando per parti, si scrive

$$\begin{aligned}F_R &= \int r^2 dr \left[ R'^2 - 2L \frac{RR'}{r} + \frac{R^2}{r^2} L^2 \right] = \int dr \left\{ r^2 R'^2 - 2rLRR' + L^2 R^2 \right\} = \\ &\quad \int dr \left( r^2 R'^2 + L(L+1)R^2 \right)\end{aligned}\quad (10.292)$$

Nel primo termine si può di nuovo integrare per parti ed usare le equazioni del moto (10.258)

$$\begin{aligned}F_R^{(1)} &= \int dr r^2 R'^2 = - \int dr \frac{d}{dr} (r^2 R') R = \int dr (-2rR'R - r^2 R''R) = \\ &\quad \int dr \left[ -2rRR' - r^2 R \left( -\frac{2}{r} R' - k^2 R + \frac{L(L+1)}{r^2} R \right) \right] = \\ &\quad \int dr [k^2 r^2 R^2 - R^2 L(L+1)]\end{aligned}$$

Sostituendo nella (10.292) il termine dipendente a  $L$  si cancella, e l'altro è semplicemente la norma della funzione radiale, quindi:

$$F_R = k^2 \quad (10.293)$$

Per quanto riguarda la parte angolare nell'integrale (10.291) scriviamo

$$\cos^2 \theta = (\cos^2 \theta - \frac{1}{3}) + \frac{1}{3} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{16\pi}{5}} Y_{20} + \frac{1}{3}$$

L'integrale sulle armoniche sferiche è sostanzialmente un coefficiente di Clebsh-Gordan e vale

$$\int d\Omega |Y_{LM}|^2 Y_{20} \Big|_{L=M} = -\sqrt{\frac{5}{4\pi}} \frac{3M^2 - L(L+1)}{(2L-1)(2L+3)} \Big|_{L=M} = -\sqrt{\frac{5}{4\pi}} \frac{L}{(2L+3)} \quad (10.294a)$$

$$\int d\Omega |Y_{LM}|^2 (\cos^2 \theta - \frac{1}{3}) = -\frac{2}{3} \cdot \frac{3M^2 - L(L+1)}{(2L-1)(2L+3)} \quad (10.294b)$$

e quindi

$$\mathcal{M}_1 = - \left[ -\frac{2}{3} F_R \frac{L}{2L+3} + \frac{1}{3} F_R \right] = -\frac{1}{3} k^2 \left[ 1 - \frac{2L}{2L+3} \right] \quad (10.295)$$

$$\mathcal{M} = -k^2 - 3\mathcal{M}_1 = -k^2 \frac{2L}{2L+3} \quad (10.296)$$



# Appendici e Complementi

## 10.A Richiamo sulle trasformate di Fourier.

Riportiamo alcune proprietà di base delle trasformate di Fourier. Data una funzione  $f(\mathbf{x})$  definiamo la sua trasformata di Fourier  $\tilde{f}$  tramite la formula

$$\tilde{f}(\mathbf{k}) = \int d^3\mathbf{x} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}} f(\mathbf{x}) \equiv \mathcal{F}(f) \quad (10.297)$$

Si può dimostrare che l'operatore  $\mathcal{F}$  è una trasformazione invertibile in  $L^2$ . L'inversa<sup>7</sup> della (10.297) è

$$f(\mathbf{x}) = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} \tilde{f}(\mathbf{k}) \quad (10.298)$$

Le formule precedenti possono essere estese a trattare distribuzioni, in particolare per la  $\delta$  di Dirac si ha immediatamente:

$$\mathcal{F}(\delta) = \int d^3\mathbf{x} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}} \delta(\mathbf{x}) = 1 \quad (10.299)$$

Utilizzando la (10.299) è facile dimostrare le identità

$$\int d^3\mathbf{x} f(\mathbf{x}) g(\mathbf{x}) = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \tilde{f}^*(\mathbf{k}) \tilde{g}(\mathbf{k}) \quad (10.300a)$$

$$\delta^3(\mathbf{x}) = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} \quad (10.300b)$$

Un'importante proprietà delle trasformate di Fourier è che trasformano il prodotto di convoluzione delle funzioni in prodotto delle trasformate. Si definisce prodotto di convoluzione, e si denota con  $f * g$ , l'espressione

$$h(\mathbf{x}) = (f * g)(\mathbf{x}) = \int d^3\mathbf{y} f(\mathbf{x} - \mathbf{y}) g(\mathbf{y}) \quad (10.301)$$

Inserendo le trasformate di Fourier si ricava, usando la rappresentazione della  $\delta$ :

$$\mathcal{F} \left[ \int d^3\mathbf{y} f(\mathbf{x} - \mathbf{y}) g(\mathbf{y}) \right] = f(\mathbf{k}) g(\mathbf{k}) \quad (10.302)$$

L'altra proprietà importante è che gli operatori differenziali si trasformano in moltiplicazioni sulle trasformate:

$$\mathcal{F}[\partial_i f] = ik_i f(\mathbf{k}) \quad (10.303)$$

in pratica è la rappresentazione di Schrödinger per l'operatore impulso. Vediamo alcuni casi particolari che useremo nel seguito.

---

<sup>7</sup>I fattori  $(2\pi)$  in queste formule sono le normalizzazioni normalmente utilizzate in fisica, spesso nella letteratura matematica il fattore di normalizzazione è  $(2\pi)^{-3/2}$  in modo da rendere le formule più simmetriche.

### 1. Funzione $1/r$

Consideriamo la trasformata di Fourier dell'equazione di Poisson:

$$\Delta \frac{1}{r} = -4\pi \delta^3(\mathbf{x})$$

Usando la (10.301) si ha

$$-\mathbf{k}^2 \mathcal{F} \frac{1}{r} = -4\pi \quad \Rightarrow \quad \mathcal{F} \frac{1}{r} = \frac{4\pi}{\mathbf{k}^2} \quad (10.304)$$

### 2. Potenziale di Yukawa $e^{-\mu r}/r$ .

Per  $r \neq 0$

$$\Delta \frac{e^{-\mu r}}{r} = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} \left( r \cdot \frac{e^{-\mu r}}{r} \right) = \mu^2 \frac{e^{-\mu r}}{r}$$

Tenendo conto della singolarità in  $r = 0$ :

$$(-\Delta + \mu^2) \frac{e^{-\mu r}}{r} = 4\pi \delta^3(\mathbf{r}) \quad (10.305)$$

quindi

$$\mathcal{F} \left[ \frac{e^{-\mu r}}{r} \right] = \frac{4\pi}{\mathbf{k}^2 + \mu^2} \quad (10.306)$$

### 3. Esponenziale $e^{-\mu r}$ .

$$\mathcal{F}[e^{-\mu r}] = -\frac{d}{d\mu} \mathcal{F} \left[ \frac{e^{-\mu r}}{r} \right] = \frac{8\pi\mu}{(\mathbf{k}^2 + \mu^2)^2} \quad (10.307)$$

### Esempio.

Come esempio di applicazione delle formule precedenti calcoliamo tramite trasformata di Fourier la correzione perturbativa del livello fondamentale dell'elio dato dall'equazione (10.94) che riportiamo qui per comodità

$$\Delta E = \langle \psi_0 | V | \psi_0 \rangle = \frac{1}{(4\pi)^2} \frac{Z}{2} \int d^3 \mathbf{x}_1 d^3 \mathbf{x}_2 e^{-|\mathbf{x}_1|} e^{-|\mathbf{x}_2|} \frac{1}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|}$$

Utilizzando la (10.300a)

$$\Delta E = \frac{1}{(4\pi)^2} \frac{Z}{2} \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \mathcal{F}(e^{-|\mathbf{x}_1|}) \mathcal{F} \left[ \int_{x_2} e^{-|\mathbf{x}_2|} * \frac{1}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \right]$$

Scrivendo la trasformata della convoluzione utilizzando la (10.302) ed utilizzando le formule trovate precedentemente per l'esponenziale ed il potenziale Coulombiano:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{1}{(4\pi)^2} \frac{Z}{2} \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{8\pi}{(k^2 + 1)^2} \frac{4\pi}{k^2} \frac{8\pi}{(k^2 + 1)^2} = \frac{2^{10} \pi^4 Z}{2^8 \pi^5} \int_0^\infty dk \frac{1}{(k^2 + 1)^4} = \\ &= \frac{4Z}{\pi} \int_0^\infty dk \frac{1}{(k^2 + 1)^4} \end{aligned}$$

L'integrale, ad esempio, si può fare col metodo dei residui:

$$\begin{aligned} J(\alpha) &= \int_0^\infty dk \frac{1}{(k^2 + \alpha)^4} = -\frac{1}{6} \frac{d^3}{d\alpha^3} \int_0^\infty dk \frac{1}{(k^2 + \alpha)} = -\frac{1}{12} \frac{d^3}{d\alpha^3} \int_{-\infty}^\infty dk \frac{1}{(k^2 + \alpha)} \\ &\int_{-\infty}^\infty dk \frac{1}{(k^2 + \alpha)} = \frac{2\pi i}{2i\sqrt{\alpha}} = \pi\alpha^{-1/2} \\ J(\alpha) &= -\frac{1}{12} \frac{d^3}{d\alpha^3} \pi\alpha^{-1/2} = \frac{5}{32} \alpha^{-7/2} \end{aligned}$$

quindi

$$\langle \psi_0 | V | \psi_0 \rangle = \frac{4Z}{\pi} J(1) = \frac{5}{8} Z \quad (10.308)$$

che coincide con il risultato (10.95) ottenuto nel testo.

## 10.B Forza di Van der Waals.

Ricordiamo che l'espressione del potenziale elettrostatico e del campo elettrico di un dipolo è:

$$V = \frac{\mathbf{d}\mathbf{r}}{r^3} \quad \mathbf{E} = -\frac{1}{r^3}(\mathbf{d} - 3(\mathbf{n}\mathbf{d})\mathbf{n}) \quad (10.309)$$

Consideriamo due atomi, entrambi nello stato fondamentale. In prima approssimazione, vedremo dopo in che senso, possiamo considerare i nuclei fissi e gli elettroni nel potenziale dei singoli nuclei. Nei prossimi capitoli vedremo che se gli atomi sono abbastanza vicini nascono altri tipi di effetti dovuti al fatto che gli elettroni possono "saltare" da un atomo all'altro. Questi effetti, che sono alla base del legame chimico, decrescono esponenzialmente con la distanza, stiamo supponendo che i due atomi siano a distanza di qualche raggio atomico, in modo da poter trascurare questo tipo di legame.

In questa approssimazione l'Hamiltoniana del sistema si compone di 3 termini

$$H = H_1 + H_2 + H_{12}$$

$H_1, H_2$  sono le Hamiltoniane dei singoli atomi,  $H_{12}$  l'energia di interazione elettrostatica. Essendo gli atomi neutri l'unica interazione possibile è quella dipolo-dipolo:

$$H_{12} = -\mathbf{d}_2 \cdot \mathbf{E}_1 = \frac{1}{R^3} [\mathbf{d}_1 \mathbf{d}_2 - 3(\mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{n})(\mathbf{d}_2 \cdot \mathbf{n})] \equiv \frac{e^2}{R^3} A$$

dove  $R$  è la distanza relativa, e  $\mathbf{n}$  il versore che va dall'atomo 1 all'atomo 2. Abbiamo fattorizzato le costanti  $e^2$  e  $1/R$ . L'operatore  $A$  ha le dimensioni di una lunghezza al quadrato.

Per concretezza supponiamo di considerare l'atomo di idrogeno e l'asse  $z$  sia diretto lungo la congiungente degli atomi. L'Hamiltoniana di interazione è allora

$$H_{12} = \frac{e^2}{R^3} (\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 - 3z_1 z_2) = \frac{e^2}{R^3} (x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2) \quad (10.310)$$

Per sistemi indipendenti la funzione d'onda si può considerare fattorizzata

$$|\psi\rangle \simeq |\psi_1\rangle |\psi_2\rangle$$

Se il sistema non ha momento di dipolo intrinseco si ha come correzione al primo ordine degli autovalori di  $H$

$$\langle \psi | H_{12} | \psi \rangle = 0$$

quindi la prima correzione è al secondo ordine

$$U = \frac{e^4}{R^6} \sum'_n \langle \psi | A | n \rangle \frac{1}{E_0 - E_n} \langle n | A | \psi \rangle \quad (10.311)$$

Alcune osservazioni.

- Per lo stato fondamentale, come al solito, la correzione è negativa, il che significa che l'energia diminuisce, e questo corrisponde ad una forza *attrattiva*.
- $U \sim 1/R^6$  quindi  $F \sim 1/R^7$ , è la forza di Van der Waals.

- Nel modello presentato ci sono delle approssimazioni: per grandi distanze la forza non è “istantanea” e le correzioni dovute al ritardo portano a  $U \sim 1/R^7$ . Se  $\Delta\omega$  è la tipica frequenza di transizione questi effetti compaiono a distanze dell’ordine di  $c/\Delta\omega$ .

**Esercizio.** Cosa succede se si hanno due atomi di idrogeno, uno nello stato  $1s$  e l’altro nello stato  $2p$ ? Il sistema è degenero?

## 10.C Formulazione tramite trasformazioni canoniche.

Il metodo esposto in questo paragrafo è il metodo più diretto per generare una serie perturbativa ed è stato il primo ad essere formulato[1].

Trovare gli autovalori e gli autostati dell’Hamiltoniana  $H = H_0 + \lambda V$ , significa geometricamente trovare una trasformazione unitaria  $S$  tale che  $SHS^\dagger$  assuma una forma diagonale. Assumendo che  $H_0$  sia già diagonale, possiamo pensare di sviluppare  $S$  in serie di potenze in  $\lambda$ :

$$S = 1 + \lambda S_1 + \lambda^2 S_2 + \dots \quad (10.312)$$

L’unitarietà di  $S$  impone i vincoli:

$$1 = SS^\dagger = 1 + \lambda(S_1 + S_1^\dagger) + \lambda^2(S_2 + S_2^\dagger + S_1S_1^\dagger) + \dots \quad (10.313)$$

Indicando con  $D$  la matrice diagonalizzata, che ha cioè sulla diagonale principale gli autovalori di  $H$

$$D_{ij} = E_i \delta_{ij} \quad E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots$$

il problema è trovare  $S$  tale che:

$$S(H_0 + \lambda V)S^\dagger = D \quad (10.314)$$

Gli autostati saranno dati da

$$|\Phi_{(i)}\rangle = S_{ki}^{-1}|k\rangle \quad \Rightarrow \quad |\Phi_{(i)}\rangle = \sum_k \langle k|S^{-1}|i\rangle \cdot |k\rangle = S^{-1}|i\rangle \quad (10.315)$$

Infatti

$$H|\Phi_{(i)}\rangle = S_{ki}^{-1}H|k\rangle = S_{ki}^{-1}H_{sk}|s\rangle = (HS^{-1})_{si}|s\rangle = (S^{-1}D)_{si}|s\rangle = (S^{-1})_{si}E_i|s\rangle$$

nell’ultima espressione non c’è somma su  $i$ .

Al primo ordine in  $\lambda$  l’unitarietà di  $S$ , (10.313), impone che  $S_1$  è un operatore anti-hermitiano  $S_1^\dagger = -S_1$ , ed in particolare quindi  $S_{kk} = 0$ . La (10.314) dà, usando questa informazione

$$S_1 H_0 - H_0 S_1 + V = D^{(1)} \quad (10.316)$$

La parte diagonale dell’equazione fornisce la prima correzione all’autovalore dell’energia

$$V_{ii} = \langle i|V|i\rangle = E_i^{(1)}$$

mentre gli elementi di matrice fuori diagonale  $i, j$  danno (non c’è somma su gli indici):

$$0 = V_{ij} + \langle i|(S_1 H_0 - H_0 S_1)|j\rangle = V_{ij} + (S_1)_{ij}(E_j^{(0)} - E_i^{(0)}) \quad (S_1)_{ij} = V_{ij} \frac{1}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}}$$

Sostituendo nella (10.315) si ritrova il risultato noto (10.12). Allo stesso modo si possono ottenere le correzioni di ordine superiore in  $\lambda$ .

La trasformazione unitaria  $S$  fornisce automaticamente degli stati normalizzati, è utile pensare ad  $S$  come una “rotazione” nello spazio di Hilbert, eq.(10.315). Come in tutte le rotazioni la variazione infinitesima di un vettore è ortogonale al vettore di partenza, e questo è il motivo geometrico per cui al primo ordine la correzione all’autostato  $i$ -esimo,  $|\Phi_{(i)}^{(1)}\rangle$  è ortogonale all’autostato imperturbato  $|i\rangle$ , la cosa è espressa in questo contesto dalla relazione  $\langle i|S_1|i\rangle = 0$ .

Questo metodo è molto simile alla procedura utilizzata in meccanica classica.

## 10.D Metodo di Dalgarno-Lewis.

In molti problemi la correzione al primo ordine ai livelli energetici, (10.10), dà informazioni significative, in altri è necessario ricorrere all'approssimazione successiva, ad esempio se, per motivi di simmetria ad esempio, la correzione al primo ordine è nulla. In questo caso occorre valutare una somma in generale infinita di termini, come ad esempio nella (10.15). La relazione ricorsiva (10.13) insegna che il vero problema risiede, all'ordine  $n$ , nel calcolo dell'autovettore all'ordine  $n-1$ ,  $|\psi_{n-1}\rangle$ . Per essere concreti pensiamo alla correzione del secondo ordine. Per calcolare  $\varepsilon_2$  è necessario  $|\psi_1\rangle$  che si ottiene dalla risoluzione della (10.8b). In questa equazione possiamo pensare di aver già calcolato  $\varepsilon_1$ . Supponiamo nel seguito di dover risolvere un problema in rappresentazione di Schrödinger per una singola particella. L'Hamiltoniana  $H_0$  è della forma

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U \quad (10.317)$$

e supponiamo che il potenziale sia una certa funzione  $V(\mathbf{x})$ . Includiamo il parametro  $\lambda$  nella definizione di  $V$ . La soluzione cercata per  $\psi_1$  è allora la soluzione di un'equazione differenziale non omogenea:

$$(H_0 - E_0)\psi_1 + (V - \varepsilon_1)\psi_0 = 0 \quad (10.318)$$

Supponiamo che questa equazione ammetta una soluzione regolare,  $\varphi(\mathbf{x})$ . Il nucleo dell'equazione  $H_0 - E_0$  è non nullo, è generato per autovalori non degeneri dalla funzione  $\psi_0$ . Quindi se  $\varphi$  è una soluzione, allora anche  $\varphi + c\psi_0$  è una soluzione. Imponendo la condizione di ortogonalità (10.6) si può determinare  $c$ :

$$c = -\int \psi_0^* \varphi$$

e quindi determinare univocamente la soluzione cercata,  $\psi_1 = \varphi + c\psi_0$ . Nel caso, comune in questa situazione, in cui la perturbazione al primo ordine è nulla, per il calcolo di  $\varepsilon_2$  non è nemmeno necessario calcolare il coefficiente  $c$ , infatti il contributo di questo termine sarebbe  $c\langle\psi_0|V|\psi_0\rangle = c\varepsilon_1 = 0$ . La situazione si può ulteriormente semplificare tramite un cambiamento di variabili. Se cerchiamo la funzione  $f$  nella forma  $\varphi = F(\mathbf{x})\psi_0(\mathbf{x})$ , vediamo che, essendo  $(H_0 - E_0)\psi_0 = 0$ ,  $F$  soddisfa all'equazione

$$-\frac{\hbar^2}{2m} [\psi_0 \Delta F + 2\nabla F \nabla \psi_0] + (V - \varepsilon_1)\psi_0 = 0 \quad (10.319)$$

in cui non compare più esplicitamente il potenziale  $U$ . In questo modo possiamo trovare  $F$  e calcolare  $\varepsilon_2$  calcolando un semplice elemento di matrice, abbiamo cioè ridotto il calcolo della serie (10.15) a quello della soluzione di un'equazione differenziale, questo compito è di solito più semplice sia dal punto di vista analitico che da quello numerico. La base di questo metodo è stata sviluppata nella referenza[4]. Può essere data una trattazione più formale in termini di operatori, scrivendo cioè la relazione  $|\psi_1\rangle = F|\psi_0\rangle$  in termini operatoriali, come ad esempio in ref.[5], ma nel seguito adotteremo lo schema qui delineato. Come applicazione calcoliamo l'effetto Stark sul livello fondamentale di un sistema a simmetria sferica, ad esempio l'atomo di idrogeno. Scegliendo il campo elettrico lungo l'asse  $z$  la perturbazione si scrive  $V = -ez\mathcal{E}$ . Poiché  $\psi_0$  è pari:  $\langle\psi_0|z|\psi_0\rangle = 0$ , quindi non c'è effetto al primo ordine. Al secondo ordine

$$\varepsilon_2 = -e\mathcal{E}\langle\psi_0|z|\psi_1\rangle = -\frac{1}{2}\alpha\mathcal{E}^2 \quad (10.320)$$

$|\psi_1\rangle$  soddisfa all'equazione (ricordando che  $\varepsilon_1 = 0$ ):

$$(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(r))\psi_1 = ez\mathcal{E}\psi_0 \quad (10.321)$$

Usiamo d'ora in avanti unità atomiche, in cui  $\hbar, e, m$  vengono posti 1. Il secondo membro della (10.321) si trasforma come l'armonica sferica  $Y_{10}$  sotto rotazioni, cerchiamo quindi la soluzione nella forma

$$\psi_1 = \mathcal{E}zF(r)\psi_0(r) \quad (10.322)$$

Indicando con un apice le derivate rispetto alla variabile radiale  $r$  si ha che

$$\begin{aligned} \partial_i \psi_0 &= \frac{x_i}{r} \psi_0' & \partial_i(zF) &= \delta_{i3}F + z\frac{x_i}{r}F' & \partial_i \psi_0 \partial_i(zF) &= \psi_0' \left( \frac{z}{r}F + zF' \right) \\ \partial_i \partial_i(zF) &= \delta_{i3} \frac{x_i}{r}F' + \delta_{i3} \frac{x_i}{r}F' + z\left( \frac{3}{r} - \frac{x_i x_i}{r^3} \right)F' + z\frac{x_i}{r} \frac{x_i}{r}F'' & & & &= \frac{4z}{r}F' + zF'' \end{aligned}$$

sostituendo nella (10.322) e usando il fatto che  $\psi_0$  soddisfa all'equazione di Schrödinger imperturbata si ottiene:

$$\psi_0 \left[ \frac{2z}{r}F' + \frac{z}{2}F'' \right] + \psi_0' \left[ \frac{z}{r}F + zF' \right] = -z\psi_0$$

cioè

$$\left( \frac{2}{r}F' + \frac{1}{2}F'' \right) + \frac{\psi_0'}{\psi_0} \left( \frac{F}{r} + F' \right) = -1 \quad (10.323)$$

Questa equazione è valida per un qualunque potenziale centrale. Vediamo alcuni esempi esplicativi

### 10.D.1 Polarizzabilità dell'atomo di idrogeno.

In questo caso

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r} \quad \frac{\psi_0'}{\psi_0} = -1$$

e la (10.323) diventa

$$\frac{r}{2}F'' + F'(2-r) - F = -r \quad (10.324)$$

La soluzione regolare di questa equazione è semplicemente  $F(r) = 1 + \frac{r}{2}$  quindi la correzione del primo ordine allo stato è

$$\psi_1 = \mathcal{E}z \left( 1 + \frac{r}{2} \right) \psi_0 \quad (10.325)$$

Notiamo che  $\psi_1$  è dispari, quindi automaticamente è ortogonale a  $\psi_0$ . Si ha infine

$$\epsilon_2 = -\mathcal{E}^2 \int d^3 \mathbf{x} \psi_0^2 z^2 \left( 1 + \frac{r}{2} \right) = -\frac{1}{\pi} \cdot 4\pi 3 \int r^2 dr \cdot r^2 e^{-2r} \left( 1 + \frac{r}{2} \right) = -\frac{9}{4} \mathcal{E}^2$$

Da cui la polarizzabilità:

$$\alpha = \frac{9}{2} [\text{u.a.}] = \frac{9}{2} a_B^3 \quad (10.326)$$

Notiamo che la correzione al terzo ordine  $\epsilon_3$  è nulla, come si verifica immediatamente dalla (10.21). In generale sono presenti solo le correzioni di ordine pari, in effetti l'Hamil-toniana è invariante formalmente per la sostituzione  $z \rightarrow -z$ ,  $\mathcal{E} \rightarrow -\mathcal{E}$ . Gli autovalori, funzioni di  $\mathcal{E}$ , devono allora essere funzioni pari. Questa conclusione si applica solo allo stato fondamentale dell'atomo, a cui si possono applicare le formule della teoria perturbativa su stati non degeneri.

**Esercizio 5.** Applicare lo stesso metodo per calcolare  $\psi_2(\mathbf{x})$ . Si trova

$$\psi_2 = \mathcal{E}^2 \left[ c + \frac{7r^2}{16} + \frac{r^3}{24} + \frac{z^2}{8} \left( \frac{5}{2} + 5r + r^2 \right) \right] \psi_0$$

Fissare  $c$  dalla condizione di ortogonalità a  $\psi_0$ . Il risultato è  $c = -81/16$ . Usare la  $\psi_2$  trovata per calcolare la correzione al quarto ordine per l'energia dello stato fondamentale. Si trova:

$$\epsilon_4 = -\mathcal{E} \langle \psi_1 | z | \psi_2 \rangle - \epsilon_2 \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle = -\frac{3555}{64} \mathcal{E}^4$$

### Discussione numerica.

Consideriamo l'espressione della polarizzabilità per lo stato fondamentale  $1s$  dell'atomo di idrogeno sotto forma di serie

$$\alpha = 2 \sum'_n \frac{|\langle 1s|z|n\rangle|^2}{E_n - E_0} \quad (10.327)$$

Alla somma contribuiscono solo gli stati discreti del tipo  $|n, \ell = 1, \ell_z = 0\rangle$ , cioè li stati  $p$ , e gli stati del continuo. Siccome tutti gli addendi nella (10.327) sono positivi si può dare un limite superiore semplice alla polarizzabilità usando la completezza degli stati:

$$\alpha < 2 \frac{1}{E_{2p} - E_{2s}} \sum'_n |\langle 1s|z|n\rangle|^2 = 2 \frac{1}{E_{2p} - E_{2s}} \langle 1s|z^2|1s\rangle = \frac{2}{\frac{3}{8}} = \frac{16}{3}$$

avendo usato

$$\langle 1s|z^2|1s\rangle = \frac{1}{3} |\langle 1s|r^2|1s\rangle| = 1$$

Ed in effetti  $9/2 < 16/3$ . Una stima per difetto può essere fatta tenendo conto solo del primo stato: lo stato  $2p$ . Utilizzando la funzione d'onda

$$\psi_{2p} = \frac{z}{4\sqrt{2\pi}} e^{-r/2}$$

si ha

$$\langle 1s|z|2p\rangle = 4\sqrt{2} \left(\frac{2}{3}\right)^5$$

da cui

$$\alpha > 2 \frac{|\langle 1s|z|2p\rangle|^2}{E_{2p} - E_{2s}} = \frac{2^{19}}{3^{11}} = 2.95 < \frac{9}{2} = 4.5$$

Usando le espressioni degli stati  $p, |np, \ell = 1, \ell_z = 0\rangle$  si può ottenere, vedi es.[2]

$$|\langle 1s|z|np\rangle|^2 = \frac{1}{3} \frac{2^8 n^7 (n-1)^{2n-5}}{(n+1)^{2n+5}}$$

quindi il contributo alla polarizzazione degli stati discreti vale

$$\alpha_{discr.} = 2 \sum_n \frac{1}{\frac{1}{2} - \frac{1}{2n^2}} \frac{1}{3} \frac{2^8 n^7 (n-1)^{2n-5}}{(n+1)^{2n+5}} \simeq 3.6629$$

$$\alpha_{cont.} = \alpha - \alpha_{discr.} = 0.837$$

Dalle stime precedenti si deduce che circa il 65% alla polarizzazione è dovuto allo stato  $2p$ , circa il 16% proviene dagli stati  $np, n > 2$  ed il resto dal continuo.

È istruttivo dare una stima del contributo del continuo. Approssimando le funzioni del continuo con onde piane, l'elemento di matrice da considerare è

$$Z_k = \int d^3x e^{ikx} z \psi_0 = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial k_z} \int d^3x e^{ikx} \psi_0$$

Utilizzando la trasformata di Fourier di un esponenziale:

$$\mathcal{F}[e^{-\mu r}] = -\frac{d}{d\mu} \mathcal{F}\left[\frac{e^{-\mu r}}{r}\right] = \frac{8\pi\mu}{(\mathbf{k}^2 + \mu^2)^2}$$

si ha

$$Z_k = i \frac{32\sqrt{\pi} k_z}{(\mathbf{k}^2 + 1)^3}$$

da cui

$$\alpha_c \simeq 2 \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{|Z_k|^2}{\frac{1}{2} + \frac{k^2}{2}} = \frac{2^9}{\pi^3} \frac{4\pi}{3} \pi \int_0^\infty dk \frac{k^4}{(1+k^2)^7} = \frac{2^{11}}{3\pi} \frac{7\pi}{2^{11}} = \frac{7}{3}$$

Quindi la stima tramite onde piane è una stima in eccesso. Uno dei motivi è il seguente. Sappiamo che

$$\sum'_n |\langle 1s | z | n \rangle|^2 = \langle 1s | z^2 | 1s \rangle = 1$$

Una stima del contributo dello spettro continuo fatto con onde piane di questa regola di somma è

$$\int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} |Z_k|^2 = \frac{2^7}{\pi^3} \frac{4\pi}{3} \pi \int_0^\infty dk \frac{k^4}{(1+k^2)^6} = 1$$

chiaramente in eccesso. Questo risultato è aspettato a priori, perché le onde piane formano da sole un insieme completo, quindi la somma precedente deve necessariamente dare  $\langle z^2 \rangle = 1$ .

## 10.E Struttura fine dell'atomo di Idrogeno.

Nel capitolo 9 abbiamo ricavato la hamiltoniana effettiva che descrive le interazioni di un elettrone in campo elettromagnetico esterno  $(\Phi, \mathbf{A})$  all'ordine  $v^2/c^2$ :

$$H = \frac{1}{2m} \left( \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3 c^2} + e\Phi - \frac{e\hbar}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} - \frac{ie\hbar^2}{8m^2 c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\nabla} \wedge \mathbf{E} - \frac{e\hbar}{4m^2 c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{E} \wedge \mathbf{p}) - \frac{e\hbar^2}{8m^2 c^2} \boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{E} \quad (10.328)$$

Nel caso dell'atomo idrogenoide si ha a che fare con un elettrone di massa  $m$  e spin  $1/2$ , che interagisce con un nucleo di massa  $M \gg m$  e carica  $Z|e|$ . In prima approssimazione possiamo considerare il nucleo puntiforme e quindi caratterizzato dalla sua carica e dal suo spin. Nel limite di massa infinita del nucleo questo si comporta come un campo esterno coulombiano e quindi possiamo applicare la (10.328) con  $\mathbf{B} = 0, \mathbf{E} = Z|e|/r^3 \mathbf{r}$ . La (10.328) si semplifica allora nella forma ( $e = -|e|$ ):

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3 c^2} - \frac{Ze^2}{r} + \frac{Ze^2 \hbar}{4m^2 c^2} \frac{1}{r^3} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{L} + \frac{Ze^2 \hbar^2}{8m^2 c^2} 4\pi \delta^{(3)}(\mathbf{r}) \quad (10.329)$$

Dal principio di indeterminazione e dal teorema del viriale, chiamando  $a$  il raggio caratteristico del sistema

$$p \sim \frac{\hbar}{a} \quad \frac{p^2}{m} \sim \frac{Ze^2}{a} \Rightarrow a \sim \frac{1}{Z} a_B = \frac{1}{Z} \frac{\hbar^2}{me^2}$$

Ricaviamo allora per il parametro di sviluppo relativistico  $v/c$ :

$$\frac{v}{c} \sim Z\alpha \quad \boxed{\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}} \sim \frac{1}{137} \quad (10.330)$$

la costante adimensionale  $\alpha$  prende il nome di *costante di struttura fine*. È facile stimare l'importanza dei vari termini nella (10.329) e quindi l'energia caratteristica  $E_{FS}$  della struttura fine. Indicando con  $E$  l'energia caratteristica del sistema, cioè dell'ordine di  $p^2/m$  o  $Ze^2/a$ :

$$\frac{\mathbf{p}^4}{8m^3 c^2} \sim E Z^2 \alpha^2 \quad \frac{Ze^2 \hbar}{4m^2 c^2} \frac{1}{r^3} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{L} \sim \frac{Ze^2 \hbar}{4m^2 c^2} \frac{\hbar}{a^3} \sim E Z^2 \alpha^2$$

$$\frac{Ze^2 \hbar^2}{8m^2 c^2} 4\pi \delta^{(3)}(\mathbf{r}) \sim \frac{\pi Ze^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{a^3} \sim E Z^2 \alpha^2$$

Il parametro di sviluppo è quindi  $(Z\alpha)^2$ . Per l'atomo di idrogeno o per l'elio ionizzato tale parametro è dell'ordine di  $10^{-4}$ . L'energia caratteristica della struttura fine è quindi, per atomi leggeri,  $E_{FS} \sim (Z\alpha)^2 E \sim 10^{-4} \text{ Ry}$ .

Poichè le correzioni relativistiche si comportano come potenze pari di  $v/c$  se non ci fossero altri termini nell'interazione elettrone-protone dovremmo aspettarci una precisione dell'ordine di  $v^4/c^4 \sim 10^{-8}$  per i livelli energetici calcolati con l'Hamiltoniana (10.329). Ci sono almeno altre due correzioni a quanto detto:

- 1) Il nucleo non ha massa infinita. In approssimazione non relativistica l'intero effetto è riassorbito, in un sistema a due corpi, dal considerare la massa ridotta

$$m \rightarrow \mu = \frac{mM}{m+M} \quad (10.331)$$

Il fatto che sia riassorbito a tutti gli ordini significa che una volta adottato  $\mu$  come parametro di massa non ci sono correzioni del tipo  $(m/M)^k$ . Il moto relativistico può introdurre delle correzioni a questo processo, le prime correzioni saranno allora dell'ordine  $(m/M)(v^2/c^2) \sim 10^{-7} - 10^{-8}$ .

- 2) Il nucleo può avere uno spin, è il caso dell'idrogeno, ed un momento magnetico, dell'ordine di  $e\hbar/Mc$ . Questo momento magnetico interagirà col momento magnetico dell'elettrone e l'interazione di due dipoli magnetici è dell'ordine

$$\mu_1 \mu_2 \frac{1}{r^3} \sim \frac{e^2 \hbar^2}{m M c^2} \frac{1}{a^3} \sim E Z^2 \alpha^2 \frac{m}{M}$$

Quindi anche questa interazione è “tracurabile”, ma ha una particolarità: non è invariante per rotazione delle sole coordinate elettroniche, ma solo per rotazione delle coordinate nucleari ed elettroniche. In altre parole il momento angolare totale  $\mathbf{j}$  del solo elettrone non è conservato, questo induce in generale una rimozione di degenerazione che è osservabile e caratteristica di questo termine. Questo tipo di interazione viene chiamata *interazione iperfina* e verrà trattata in un altro paragrafo.

- 3) Nella Hamiltoniana (10.329) il campo elettromagnetico svolge un ruolo “classico” nel senso che non è trattato come un sistema quantistico. La quantizzazione dell'interazione provoca uno contributo aggiuntivo all'energia dei livelli: è il cosiddetto *Lamb shift*. La scoperta sperimentale e la spiegazione teorica di questo effetto sono stati una delle più importanti conquiste nella comprensione dell'interazione elettromagnetica.

Passiamo ora all'analisi dei vari contributi. Ci limiteremo per semplicità ai livelli più bassi dello spettro, quelli con numero quantico principale  $n = 1, 2$ . Nel seguito useremo unità di misura atomiche e porremo  $Z = 1$ . I risultati saranno scritti nella forma  $E = E_0(1 + c\alpha^2)$ . Se si vuole considerare uno ione con  $Z \neq 1$  basta moltiplicare  $E_0$  per  $Z^2$  ed il fattore correttivo  $c$  per  $Z^2$ , come si dimostra immediatamente effettuando la trasformazione canonica  $\mathbf{x} \rightarrow \frac{1}{Z}\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{p} \rightarrow Z\mathbf{p}$  nella (10.329). In unità atomiche la (10.329) ha la forma

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2} - \frac{1}{r} - \frac{\alpha^2}{8} \mathbf{p}^4 + \frac{\alpha^2}{2} \frac{1}{r^3} \boldsymbol{\ell} \cdot \mathbf{s} + \frac{\pi \alpha^2}{2} \delta^{(3)}(\mathbf{r}) \quad (10.332)$$

### 10.E.1 Calcolo della struttura fine.

Il termine di accoppiamento  $LS$  si può trattare secondo lo schema generale delineato nel paragrafo 10.9.  $\boldsymbol{\ell}$  e  $\mathbf{s}$  non commutano con l'Hamiltoniana ma  $\mathbf{j} = \boldsymbol{\ell} + \mathbf{s}$  naturalmente si. In assenza di questa interazione i livelli avevano, a parte la degenerazione accidentale propria del campo coulombiano, una molteplicità  $(2\ell+1)(2s+1) = 2(2\ell+1)$  ed il sottospazio di Hilbert relativo ad un dato livello era generato dai ket  $|\ell, \ell_z, s, s_z\rangle$ . Scrivendo

$$\boldsymbol{\ell} \cdot \mathbf{s} = \frac{1}{2} [\mathbf{j}^2 - \boldsymbol{\ell}^2 - \mathbf{s}^2] \quad (10.333)$$

vediamo che possiamo assumere come nuovi ket di base che diagonalizzano la perturbazione  $|j, j_z, \ell, s\rangle$ . In altre parole  $\ell, s$  continuano ad essere buoni numeri quantici, la scelta degli autostati di  $j, j_z$  diagonalizza l'Hamiltoniana di perturbazione e si possono direttamente applicare le formule della teoria delle perturbazioni non degenere. Le stesse considerazioni valgono per il terzo ed il quinto termine nella (10.332).

Utilizzando il fatto che i ket  $|n, j, j_z\rangle$  sono autostati dell'hamiltoniana imperturbata possiamo utilizzare l'equazione di Schrödinger per scrivere

$$\langle n\ell | \frac{\mathbf{p}^4}{8} | n\ell \rangle = \frac{1}{2} \langle n\ell | \left( (E_n + \frac{1}{r})^2 \right) | n\ell \rangle$$

e possiamo immediatamente scrivere il contributo al primo ordine ai livelli energetici utilizzando la (10.332) e la (10.333)

$$\begin{aligned} \Delta E(n; j, \ell, s) = & -\frac{\alpha^2}{2} \left( E_n^2 + 2E_n \langle nl | \frac{1}{r} | nl \rangle + \langle nl | \frac{1}{r^2} | nl \rangle \right) \\ & + \frac{\alpha^2}{4} \left( j(j+1) - \ell(\ell+1) - \frac{3}{4} \right) \langle nl | \frac{1}{r^3} | nl \rangle + \frac{\pi\alpha^2}{2} |\psi_{n\ell}(0)|^2 \end{aligned} \quad (10.334)$$

L'ultimo termine evidentemente contribuisce solo agli stati  $s$  mentre il penultimo è zero sugli stati  $s$ . Dall'espressione nota delle autofunzioni dell'atomo di idrogeno si ha:

$$\begin{aligned} \langle nl | \frac{1}{r} | nl \rangle &= \frac{1}{n^2} & \langle nl | \frac{1}{r^2} | nl \rangle &= \frac{1}{n^3} \frac{1}{(\ell + \frac{1}{2})} & \langle nl | \frac{1}{r^3} | nl \rangle &= \frac{1}{n^3} \frac{1}{\ell(\ell + \frac{1}{2})(\ell + 1)} \\ |\psi_{n\ell}(0)|^2 &= \frac{1}{\pi n^3} & \ell = 0 \end{aligned} \quad (10.335)$$

Per  $\ell = 0, j = 1/2$  si ha, in unità atomiche:

$$\Delta E(n; j, 0, s) = -\frac{\alpha^2}{2} \left( -\frac{3}{4n^4} + \frac{2}{n^3} \right) + \frac{\alpha^2}{2} \frac{1}{n^3} = -\frac{\alpha^2}{2n^3} \left( 1 - \frac{3}{4n} \right) \text{ a.u.} \quad (10.336)$$

Per  $\ell \geq 1$  si ha  $j = \ell \pm 1/2$  e conviene riscrivere i vari contributi in termini di  $j$ , con un po' di pazienza si ha:

$$\begin{aligned} \langle nl | \frac{1}{r^2} | nl \rangle &= \frac{1}{n^3} \begin{cases} 1/(j+1) & \ell = j+1/2 \\ 1/j & \ell = j-1/2 \end{cases} \\ j(j+1) - \ell(\ell+1) - 3/4 &= \begin{cases} -(j+3/2) & \ell = j+1/2 \\ j-1/2 & \ell = j-1/2 \end{cases} \\ \langle nl | \frac{1}{r^3} | nl \rangle &= \frac{1}{n^3} \begin{cases} [(j+1/2)(j+3/2)(j+1)]^{-1} & \ell = j+1/2 \\ [(j-1/2)(j+1/2)]^{-1} & \ell = j-1/2 \end{cases} \end{aligned}$$

Sommiamo i vari contributi nei due casi:

$$\begin{aligned} \Delta E(n; j, \ell, s) &= -\frac{\alpha^2}{2} \left( -\frac{3}{4n^4} \right) - \frac{\alpha^2}{2n^3} \left\{ \begin{cases} 1/(j+1) \\ 1/j \end{cases} \right\} + \frac{\alpha^2}{4n^3} \left\{ \begin{cases} -1/(j+1)(j+1/2) \\ 1/j(j+1/2) \end{cases} \right\} \\ &= -\frac{\alpha^2}{2} \left( -\frac{3}{4n^4} \right) - \frac{\alpha^2}{2n^3} \left\{ \begin{cases} 1/(j+1/2) \\ 1/(j+1/2) \end{cases} \right\} \end{aligned}$$

quindi tutti i contributi hanno la stessa forma e questi coincidono con il caso particolare  $\ell = 0$  della (10.336):

$$\boxed{\Delta E(n; j, \ell, s) = -\frac{\alpha^2}{2n^3} \left[ \frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right]} \text{ a.u.} \quad (10.337)$$

Dalla (10.337) segue che le correzioni di struttura fine dipendono solo da  $j$ , cioè implica che la degenerazione coulombiana è solo parzialmente rimossa: per dato  $n$ , stati con  $\ell$  diverso ma  $j$  uguale hanno la stessa energia. Così ad esempio la (10.337) predice che gli stati  $2s_{1/2}$  e  $2p_{1/2}$  debbano essere degeneri.

Per scrivere esplicitamente le energie degli stati ricordiamo che le correzioni  $m/M$  sono state riassorbite usando la massa ridotta, in questo senso i livelli idrogenoidi, senza tener conto della struttura fine, sono dati da

$$E_n = -\frac{1}{n^2} Z^2 R_A \quad R_A = Z^2 \frac{1}{n^2} R \cdot \frac{m}{m+M} \quad (10.338)$$

$R$  è la costante di Rydberg, riferita ad un nucleo di massa infinita:

$$R = \frac{1}{2} \frac{me^4}{\hbar^2} \equiv \frac{1}{2} \frac{e^2}{a_B} \equiv \frac{1}{2} \text{a.u.} \quad (10.339)$$

In letteratura si trova spesso la notazione  $R_\infty$  o Ry per la costante (10.339). Dalla (10.338) e dalla (10.337) segue:

$$E(n, j) = -R_A \frac{Z^2}{n^2} \left( 1 + \frac{(Z\alpha)^2}{n} \left[ \frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right] \right) + \mathcal{O}\left(\frac{m}{M}\alpha^2, \alpha^3\right) \quad (10.340)$$

Il termine correttivo andrebbe moltiplicato per  $R$ , non per  $R_A$ , ma a quest'ordine la correzione è irrilevante, in realtà nel capitolo precedente abbiamo dimostrato che tale sostituzione è corretta a meno di un termine indipendente dallo spin.

È istruttivo confrontare queste previsioni con i valori sperimentali<sup>8</sup>

	H	eq.(10.340)	He*	eq.(10.340)
$1s_{1/2}$	-0.999466509	-0.999468985	-3.999631998	-3.999664828
$2s_{1/2}$	-0.249867761	-0.249868078	-0.999925149	-0.999929518
$2p_{1/2}$	-0.249868082	-0.249868078	-0.999929417	-0.999929518
$2p_{3/2}$	-0.249864748	-0.249864751	-0.999876044	-0.999876274
$3s_{1/2}$	-0.111052015	-0.111052109	-0.444405774	-0.444407203
$3p_{1/2}$	-0.111052111	-0.111052109	-0.444407046	-0.444407203
$3p_{3/2}$	-0.111051123	-0.111051124	-0.444391231	-0.444391427
$3d_{3/2}$	-0.111051124	-0.111051124	-0.444391257	-0.444391427
$3d_{5/2}$	-0.111050795	-0.111050795	-0.444385986	-0.444386168

Tabella 10.1: Energie dei livelli per  $H, He$  ionizzato. I valori sono in Rydberg.

Come si vede l'accordo è ragionevolmente buono e migliora al crescere di  $n$ . Occorre però notare che la correzione più grande rispetto al valore  $E_n^{(0)} = -Z^2 \cdot R/n^2$  è puramente cinematica e deriva dal sostituire  $R$  con  $R_A$ .

Per concentrare la nostra attenzione sulla struttura fine riportiamo nella tabella 10.2, espresse in frequenze, le differenze di energia a parità di numeri quantici  $n, \ell$ . Il fattore di conversione è

$$\text{Ry} = 3289841.9580 \text{ GHz} \quad (10.341)$$

Notiamo che la discrepanza più grande fra dati e teoria per l'Idrogeno è 1 GHz. Misurare questa differenza su frequenze di riga dell'ordine di  $10^6$  GHz significa una precisione di una parte su  $10^6$ .<sup>9</sup>

<sup>8</sup>I dati seguenti sono a disposizione in rete, il lettore li può trovare al sito <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook>.

<sup>9</sup>I primi a osservare la struttura fine sull'atomo di idrogeno furono Michelson-Morley nel 1887.

	H	eq.(10.337)	He*	eq.(10.337)
$2s_{1/2} - 2p_{1/2}$	1.058	0.000	14.041	0.000
$2p_{3/2} - 2p_{1/2}$	10.969	10.943	175.589	175.165
$3s_{1/2} - 3p_{1/2}$	0.315	0.000	4.185	0.000
$3p_{3/2} - 3p_{1/2}$	3.250	3.242	52.029	51.901
$3p_{3/2} - 2d_{3/2}$	0.003	0.000	0.086	0.000
$3d_{5/2} - 3d_{3/2}$	1.082	1.081	17.341	17.300

Tabella 10.2: Differenze di energia espresse in GHz per  $H$  e  $He$  ionizzato.

Dalla tabella appare che l'accordo, per gli standard attuali, è semiquantitativo: in particolare la (10.337) prevede una degenerazione fra i livelli  $2s_{1/2}$  e  $2p_{1/2}$  che non è confortata dai dati. D'altra parte la non degenerazione è “piccola”. Dal punto di vista delle righe spettrali l'effetto più marcato è che, ad esempio, una riga della serie di Balmer è un realtà sdoppiata, ad esempio quella per la transizione  $2p \rightarrow 3s$ . Predire correttamente l'ammontare dello sdoppiamento è un notevole miglioramento rispetto alla teoria di Bohr<sup>10</sup>.

La prima misura sperimentale della differenza  $2s_{1/2} - 2p_{1/2}$  è dovuta a Lamb e Rutherford nel 1947. A conferma di quanto detto sulla difficoltà di ottenere questo tipo di dati la misura ha richiesto l'uso di tecniche a radiofrequenza che semplicemente non esistevano prima della seconda guerra mondiale.

Cerchiamo di capire perchè questo risultato è così importante. Come si vede dalla tabella 10.2 lo spostamento

$$F = E(2s_{1/2}) - E(2p_{1/2}) \simeq 1.059 \text{ GHz} \quad (10.342)$$

detto *Lamb shift*, è dell'ordine di  $1/10$  della separazione di struttura fine fra i livelli  $p$ , quindi la discrepanza è dell'ordine di  $1/10 E_{FS}$ . Abbiamo già discusso che qualunque correzione a questo risultato nell'ambito delle ipotesi fatte è al massimo dell'ordine di  $10^{-3} E_{FS}$  quindi la misura del Lamb shift indica in modo inequivocabile che abbiamo dimenticato qualche interazione. In realtà l'equazione di Dirac prevede una degenerazione esatta dei livelli, quindi la situazione è anche peggiore.

### 10.E.2 Interpretazione semiclassica del Lamb shift.

Supponiamo di trattare quantisticamente il campo elettromagnetico, la procedura esplicita sarà vista più avanti, ora vogliamo solo dare un'idea della fisica in gioco.

Supponiamo di considerare il nostro sistema come immerso in una scatola cubica di lato  $L$  molto grande, alla fine dei calcoli faremo il limite  $L \rightarrow \infty$ . Per semplicità poniamo condizioni periodiche al contorno, in modo che ogni quantità sia periodica sulla lunghezza  $L$  della scatola, luungo i tre assi coordinati,

Un campo elettromagnetico contenuto in una scatola di questo tipo ha un comportamento ben noto: sono ammesse tutte le vibrazioni con numero d'onda multiplo di  $2\pi/L$ . Ognuno di questi modi di vibrazione può essere pensato come un oscillatore armonico. Considerare il campo elettromagnetico quantizzato significa semplicemente dire che questi oscillatori sono quantistici e non classici: non sono altro che gli oscillatori di Planck nella versione elaborata da Einstein. Come vedremo gli stati eccitati di questi oscillatori rappresentano i fotoni, in assenza di fotoni ogni oscillatore è nello stato fondamentale che corrisponderà ad una sorta di campo quantistico  $\mathbf{E}_q$ . Per lo stato di vuoto, assenza di fotoni,

<sup>10</sup>Il primo a fare una predizione teorica dello spettro di struttura fine è stato Sommerfeld nell'ambito di una estensione relativistica della teoria di Bohr. Per certi aspetti l'accordo è fortuito, nella teoria mancava anche lo spin. La prima predizione in meccanica quantistica è stata fatta con l'equazione di Dirac.

naturalmente il valor medio di questo campo sarà nullo:

$$\langle \mathbf{E}_q \rangle_\gamma = 0 \quad (10.343)$$

Il suffisso  $\gamma$  indicherà che effettuiamo la media sulla funzione d'onda del campo quantistico.

Un campo classico, ad esempio il campo coulombiano del nucleo, è una configurazione classica sovrapposta allo stato fondamentale del campo quantistico. In questa situazione il campo elettrico "vero" sentito dall'elettrone sarà  $\mathbf{E}_{cl} + \mathbf{E}_q$ .

Il campo avrà delle fluttuazioni attorno al valor medio nullo, ed in pratica in ogni punto dello spazio possiamo immaginare sia presente un piccolo campo fluttuante, a media nulla. Sotto l'influenza di questo campo l'elettrone subirà una forza e fluttuerà anch'esso con un'ampiezza  $\xi$  determinata da:

$$m\ddot{\xi} = e\mathbf{E} \quad (10.344)$$

Le coordinate elettroniche agiscono sulla funzione d'onda elettronica e quindi non dipendono dalle variabili del campo, ma l'equazione (10.344) fa dipendere la fluttuazione di queste coordinate dal campo quantistico, in questo modo, indirettamente, il campo elettromagnetico agisce sulle variabili elettroniche. in altre parole se scriviamo per la coordinata  $\mathbf{x}_e$  dell'elettrone  $\mathbf{x}_e = \mathbf{x} + \xi$ , la parte  $\xi$  dipende dal campo quantistico.

In virtù di queste fluttuazioni l'energia elettrostatica dell'elettrone acquista un valore aggiuntivo:

$$\langle U(\mathbf{x}_e) \rangle_\gamma = U(\mathbf{x}) + \langle \xi_i \rangle \partial_i U(x) + \frac{1}{2} \langle \xi_i \xi_j \rangle \partial_i \partial_j U(x) = U(x) + \frac{1}{6} \langle \xi^2 \rangle \nabla^2 U$$

Abbiamo assunto isotropia per le fluttuazioni. Poichè per un campo coulombiano  $\nabla^2 U = Ze^2 4\pi \delta^{(3)}(\mathbf{r})$  si ha un contributo ai livelli energetici del tipo

$$\Delta E_{nl} = \langle \xi^2 \rangle \langle \psi | \frac{Ze^2 4\pi}{6} \delta^{(3)}(\mathbf{r}) | \psi \rangle = Ze^2 \frac{2\pi}{3} |\psi(0)|^2 \langle \xi^2 \rangle = Z^4 e^2 \frac{2}{3a_B^3} \frac{1}{n^3} \langle \xi^2 \rangle \delta_{\ell,0} \quad (10.345)$$

Per valutare  $\xi$  consideriamo l'equazione del moto per una componente di frequenza  $\omega$  del campo, si ha

$$\xi_\omega = -\frac{e}{m\omega^2} \mathbf{E}_\omega \quad \Rightarrow \quad \langle \xi^2 \rangle = \int d\omega \langle \xi_\omega^2 \rangle = \frac{e^2}{m^2} \int d\omega \frac{1}{\omega^4} \mathbf{E}_\omega^2 \quad (10.346)$$

Il quadrato del campo  $\mathbf{E}_\omega^2$  è chiaramente connesso con l'energia del campo elettromagnetico. Abbiamo detto che nello stato fondamentale del campo elettromagnetico, cioè in assenza di fotoni, tutti gli oscillatori della cavità sono nello stato fondamentale, quindi ognuno di essi ha un'energia minima di  $\hbar\omega/2$ . Possiamo allora esprimere l'energia come la somma delle energie di punto zero degli oscillatori, ricordando che la luce ha due polarizzazioni ogni modo di vibrazione va contato 2 volte:

$$\frac{1}{8\pi} \int d^3x (\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2) = \frac{1}{4\pi} \int d^3x \mathbf{E}^2 = 2 \sum_{osc.} \frac{\hbar\omega_k}{2} \quad (10.347)$$

dove  $\omega_k$  è la frequenza di oscillazione del modo  $k$ . Quindi

$$\langle \mathbf{E}^2 \rangle = \int d\omega \mathbf{E}_\omega^2 = \frac{1}{L^3} \int d^3x \mathbf{E}^2 = \frac{4\pi}{L^3} \sum_{osc.} \hbar\omega_k = 4\pi \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \hbar\omega$$

Abbiamo usato l'usuale formula per la somma sui modi di una cavità, trasformando la somma in un integrale sul numero d'onda. Ponendo  $k = \omega/c$  ed effettuando l'integrazione angolare:

$$\int d\omega \mathbf{E}_\omega^2 = \frac{2}{\pi} \frac{\hbar}{c^3} \int d\omega \omega^3 \quad (10.348)$$

quindi la densità spettrale del campo è

$$\mathbf{E}_\omega^2 = \frac{2}{\pi} \frac{\hbar}{c^3} \omega^3 \quad (10.349)$$

e sostituendo nella (10.346)

$$\langle \xi^2 \rangle = \frac{2}{\pi} \frac{e^2}{m^2} \frac{\hbar}{c^3} \int d\omega \frac{1}{\omega} \quad (10.350)$$

Questa espressione diverge, dobbiamo introdurre una qualche sorta di cutoff. Per alte frequenze è ragionevole dire che la massima frequenza è  $\omega_{max} \sim mc^2/\hbar$ , sia perchè abbiamo fatto un modello non relativistico sia perchè ad altissime frequenze ci aspettiamo che l'energia "inerziale" dell'elettrone,  $mc^2$  non possa più seguire le rapide oscillazioni del campo. Per basse frequenze il taglio naturale è fissato dall'energia tipica dei livelli, in questo regime la parte "classica" del campo deve intervenire nelle equazioni del moto dell'elettrone, è proprio questa interazione che determina gli stati legati del sistema, quindi poniamo  $\hbar\omega_{min} \simeq Z^2 e^2 / a_B$ . Otteniamo allora

$$\langle \xi^2 \rangle = \frac{2}{\pi} \frac{e^2}{m^2} \frac{\hbar}{c^3} \log \frac{\omega_{max}}{\omega_{min}} \equiv \frac{2}{\pi} \alpha r_e^2 \log \frac{\omega_{max}}{\omega_{min}} \quad (10.351)$$

Nella (10.351) abbiamo messo in evidenza il raggio Compton dell'elettrone  $r_e = \hbar/mc$ . Notiamo che  $r_e/a_B = \alpha$  e  $\omega_{max}/\omega_{min} = 1/(Z\alpha)^2$ . Sostituendo nella (10.345) si ha, per gli stati  $s$ :

$$\Delta E_{n0} = \frac{1}{n^3} \frac{4}{3\pi} Z^4 \frac{e^2}{a_B} \alpha \frac{r_e^2}{a_B^2} \log \frac{\omega_{max}}{\omega_{min}} = \text{Ry} \cdot \frac{1}{n^3} \frac{8}{3\pi} Z^4 \alpha^3 \log \left( \frac{1}{Z^2 \alpha^2} \right) \quad (10.352)$$

Numericamente per il livello  $2s$  dell'idrogeno si ricava:

$$\Delta E_{2s} \simeq 1.33 \text{ GHz} \quad (10.353)$$

che in accordo qualitativo con il risultato sperimentale (10.342).

Dal punto di vista numerico il punto rilevante è che la correzione è del tipo

$$E_0 \cdot \alpha^3 \log \alpha \sim E_{FS} \alpha \log \alpha$$

quindi maggiore di tutte quelle prese in considerazione precedentemente.

Logicamente il calcolo può essere fatto in modo sistematico. Una idea della procedura sarà esposta nel capitolo 16.

Riportiamo comunque qui per referenza il risultato del calcolo per un livello con numero quantico principale  $n$  e momento angolare orbitale  $\ell$ .

$$\Delta E(n, 0) = \frac{8Z^4}{n^3} \frac{\alpha^3}{3\pi} \cdot R \cdot \left[ 2 \log \frac{1}{Z\alpha} + \log \frac{1}{K(n, 0)} + \frac{19}{30} \right] \quad \ell = 0 \quad (10.354a)$$

e per  $\ell > 0$ :

$$\Delta E(n, \ell) = \frac{8Z^4}{n^3} \frac{\alpha^3}{3\pi} \cdot R \cdot \left[ \log \frac{1}{K(n, \ell)} + \frac{3}{8} \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - 3/4}{\ell(\ell+1)(2\ell+1)} \right] \quad (10.354b)$$

$R$  è al solito la costante di Rydberg. I coefficienti adimensionali  $K(n, \ell)$  sono definiti dall'uguaglianza

$$\log(K_{n\ell}) \sum_s \mathbf{p}_{n_0s} \mathbf{p}_{sn_0} (E_s - E_{n_0}) = \sum_s \mathbf{p}_{ns} \mathbf{p}_{sn} (E_s - E_n) \log \left| \frac{E_s - E_n}{Z^2 R} \right| \quad (10.355)$$

Lo stato  $n_0$  che compare a sinistra nella (10.355) è uno stato  $s$  con lo stesso numero quantico principale di  $n$ , cioè lo stato  $ns$ . I coefficienti  $K(n\ell)$  possono essere valutati numericamente e i primi valori sono

$$K(1,0) \simeq 19.8 \quad K(2,0) \simeq 16.6398 \quad K(2,1) \simeq 0.970430$$

I coefficienti  $K_{n\ell}$  come si vede sono una media pesata dei logaritmi delle energie di eccitazione del sistema, e sostituiscono il  $\log(\omega)$  che compariva nella trattazione semplificata data prima.

L'effetto più rilevante si ha per gli stati  $s$  che vengono *innalzati* dal Lamb shift. Aggiungendo questo effetto ai livelli calcolati di struttura fine, la tabella 10.2 diventa

	H	FS,L	He*	FS,L
$2s_{1/2} - 2p_{1/2}$	1.058	1.052	14.041	13.826
$2p_{3/2} - 2p_{1/2}$	10.969	10.969	175.589	175.571
$3s_{1/2} - 3p_{1/2}$	0.315	0.313	4.185	4.118
$3p_{3/2} - 3p_{1/2}$	3.250	3.250	52.029	52.021
$3p_{3/2} - 2d_{3/2}$	0.003	0.004	0.086	0.064
$3d_{5/2} - 3d_{3/2}$	1.082	1.083	17.341	17.340

Tabella 10.3: Previsioni per le differenze di energia tenendo conto del Lamb shift.

L'accordo è eccellente e può essere migliorato calcolando gli ordini successivi in teoria delle perturbazioni.

La differenza  $E(2s_{1/2}) - E(2p_{1/2})$  è molto studiata sperimentalmente e teoricamente perchè è un test molto significativo per la correttezza dell'attuale comprensione dei fenomeni elettromagnetici.

Il raffronto fra i dati sperimentali e quelli teorici è

$$\Delta E_{exp} = 1057.839(12) \text{ MHz} \quad \Delta E_{teo} = 1057.838(6) \text{ MHz} \quad (10.356)$$

L'incertezza teorica è principalmente dovuta ad effetti non legati all'elettrodinamica: il protone non è puntiforme, il suo raggio è circa  $R = 0.85 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$ . Dall'esercizio alla fine del paragrafo 10.2 una stima del contributo di questo effetto al Lamb shift è

$$\delta E \simeq \frac{1}{20} \frac{R^2}{a_B^2} \text{ Ry} \simeq 0.043 \text{ MHz}$$

Quindi la struttura interna del protone gioca un ruolo nella determinazione più precisa dell'effetto.

Il confronto fra teoria ed esperimento può essere spinto più a fondo in casi in cui la sorgente del campo coulombiano non ha interazioni nucleari, come ad esempio i mesoni  $\mu$ , o nel positronio.

### Nota1.

Il secondo contributo nella (10.354b) è

$$\frac{\alpha}{\pi} \langle (Z^4 \alpha^2) \text{ Ry} \cdot \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - 3/4}{\ell(\ell+1)(2\ell+1)}$$

confrontando con il contributo alla struttura fine dell'accoppiamento  $\ell s$ , eq.(10.334) (per  $g = 2$ )

$$(g-1) \langle (Z^4 \alpha^2) \text{ Ry} \cdot \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - 3/4}{\ell(\ell+1)(2\ell+1)}$$

vediamo che questo contributo è dovuto al fatto che

$$g-1 = 1 + \frac{\alpha}{\pi} \quad g-2 = \frac{\alpha}{\pi} \quad (10.357)$$

Un calcolo analogo a quello del Lamb shift dimostra che effettivamente in virtù delle fluttuazioni del campo elettromagnetico quantistico il momento magnetico anomalo dell'elettrone subisce una modifica, data proprio dalla (10.357).

### Nota2.

Siamo fiduciosi sul fatto che almeno qualche lettore si sia posta la legittima domanda: perché si è considerato il contributo delle fluttuazioni all'energia potenziale dell'elettrone e non all'energia cinetica? Se seguiamo lo stesso procedimento per il termine  $\mathbf{p}^2/2m$  otteniamo, usando che approssimativamente  $\dot{\mathbf{x}}_e = \dot{\mathbf{x}} + \dot{\xi}$ , per la singola frequenza di Fourier una variazione di energia cinetica

$$(\delta E)_\omega = \frac{1}{2m} \langle \xi_\omega^2 \rangle_\gamma = \frac{m}{2} \omega^2 \langle \xi_\omega^2 \rangle = \frac{e^2}{m\omega^2} \mathbf{E}_\omega^2$$

Sommendo sui modi della cavità e usando la (10.349)

$$\Delta E = \frac{2}{\pi} \frac{e^2 \hbar}{mc^3} \int d\omega \frac{1}{\omega^2} \omega^3$$

L'integrale al solito diverge, introducendo una frequenza di taglio sotto forma di una scala di energia  $\omega_{max} = \Lambda/\hbar$  si ha

$$\Delta E = \frac{\alpha}{\pi} \frac{\Lambda^2}{mc^2} \quad (10.358)$$

Questo risultato sembra assolutamente catastrofico. Innanzitutto come minimo  $\Lambda \sim mc^2$  e quindi il contributo all'energia è, almeno, milioni di volte il valore imperturbato, in secondo luogo la dipendenza da  $\Lambda$  ora è quadratica, non logaritmica, il che significa che anche un piccolo errore sulla stima di  $\Lambda$  può portare a risultati molto diversi.

In realtà la situazione non è così drammatica. Il valore trovato (10.358) non ha niente che fare con l'interazione elettrone - nucleo, in altre parole avremmo trovato lo stesso valore anche per una particella libera. Non dipende neanche dall'impulso della particella libera, è una costante, ma siccome ciò che si misura sono sempre *differenze* di energie, il valore di questa costante, benché formalmente infinita, non è osservabile, cioè non ha alcuna conseguenza sui livelli dell'atomo di idrogeno: ricordiamo che lo zero convenzionale dell'energia è assunto come il valore dell'energia per una particella libera ferma, cioè la quantità misurata è

$$E - E(\mathbf{p} = 0)$$

Se scriviamo l'energia di una particella libera dobbiamo ricordarci del termine di massa:

$$E = mc^2 + \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$$

a quest'ordine perturbativo il risultato (10.358) significa che ciò che misuriamo come massa dell'elettrone è

$$m_{oss} = m + \frac{\alpha}{\pi} \frac{\Lambda^2}{mc^4}$$

Nello spirito di un'espansione perturbativa possiamo allora invertire la relazione e scrivere

$$m = m_{oss} - \frac{\alpha}{\pi} \frac{\Lambda^2}{m_{oss} c^4} \quad (10.359)$$

Siccome stiamo calcolando un effetto all'ordine perturbativo più basso in  $\alpha$ , in tutti i nostri risultati possiamo sostituire  $m_{oss}$  al posto di  $m$  e quindi ritorniamo al calcolo fatto in questo paragrafo. Un notevole risultato teorico ottenuto pressocchè in coincidenza con la determinazione sperimentale del Lamb shift, è la dimostrazione che questa procedura si può usare in modo consistente a qualsiasi ordine della teoria delle perturbazioni e tutti i cutoff tipo  $\Lambda$  spariscono: è quella che si chiama *teoria della rinormalizzazione*.

Un punto interessante su cui non possiamo soffermarci è che nella teoria relativistica per particelle di spin 1/2 in realtà la dipendenza di  $m$  da  $\Lambda$  è di tipo  $\log \Lambda$ , non quadratica.

**Esercizio 6.** Supponiamo che il campo coulombiano decresca come  $1/r^{1+\varepsilon}$  con  $|\varepsilon| \ll 1$ . Trattando la differenza col caso coulombiano come una perturbazione ricavare per gli spostamenti dei livelli dell'atomo di idrogeno (in unità atomiche):

$$\begin{aligned}\Delta E(1s) &= 1 - \frac{1}{2\varepsilon} \Gamma(2 - \varepsilon) \\ \Delta E(2s) &= \frac{1}{4} - \frac{1}{2} \Gamma(2 - \varepsilon) + \frac{1}{2} \Gamma(3 - \varepsilon) - \frac{1}{8} \Gamma(4 - \varepsilon) \\ \Delta E(2p) &= \frac{1}{4} - \frac{1}{24} \Gamma(4 - \varepsilon)\end{aligned}$$

Dimostrare che per piccoli  $\varepsilon$

$$\Delta E(2s) - \Delta E(2p) = -\frac{\varepsilon}{12} \text{ a.u.} = -\frac{\varepsilon}{6} \text{ Ry}$$

L'accordo fra teoria ed esperimento del Lamb shift impone

$$|\varepsilon| < 6 \cdot 10 \text{ kHz/Ry} \sim 2 \cdot 10^{-11}$$

### Commenti sul confronto con i dati.

Nel paragrafo precedente abbiamo confrontato le previsioni teoriche con le separazioni di struttura fine, mentre avremmo potuto fare un confronto diretto con i livelli energetici, per come avevamo presentato i dati in tabella (10.1). Il motivo è duplice: da un lato volevamo effettivamente studiare la struttura fine dall'altro occorre dire che sperimentalmente non si misura l'energia di un livello ma sempre una differenza di energia, cioè delle righe spettrali. Lo "zero" dell'energia viene fissato dal limite asintotico in frequenza dello spettro, in pratica l'energia di ionizzazione per l'atomo o lo ione. Questo già di per se dice che i numeri presentati in tabella (10.1) sono in realtà il risultato di una rielaborazione dei dati. L'aspetto più delicato è però il seguente: le righe misurate non sono ovviamente monocromatiche ma hanno una larghezza, dovuta a vari effetti che discuteremo nel capitolo 16. Inoltre come già detto nel testo ogni riga ha una sua struttura iperfina che per l'idrogeno, ad esempio, è dello stesso ordine del Lamb shift. I numeri in tabella (10.1) sono estratti dai dati sperimentali utilizzando la teoria della struttura iperfina ed analizzando la sua influenza sulla forma delle righe, in altre parole sono il frutto di un'analisi piuttosto sofisticata. Logicamente su alcune transizioni o su alcuni livelli energetici la precisione è molto spinta perché sono stati progettati degli esperimenti "dedicati" a questa misura come ad esempio l'esperimento di Lamb e Rutherford, o esperimenti più recenti molto più precisi. Le possibili fonti di errore sui dati sono quindi molteplici e in questo testo non è il caso di addentrarci sulla significatività dei numeri presentati. Riportando la fonte: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook> i numeri per l'idrogeno in tabella (10.1) hanno un errore limitato all'ultima cifra che abbiamo riportato, quindi precisi in qualche parte su  $10^9$ . Tipicamente gli errori per le separazioni indotte dal Lamb shift sono piccoli perché questo tipo di effetto è stato molto analizzato sia sperimentalmente che teoricamente. Ad esempio il numero riportato nelle (10.356) è tre ordini di grandezza più preciso di quello ricavabile dalla tabella 10.1.

Fatta questa premessa riportiamo comunque il confronto con i valori delle energie dei singoli livelli. La maggior parte dell'energia è determinata dal valore della teoria di Bohr,  $E_n^{(0)} = -Z^2/n^2 \text{ Ry}_A$ , dove la costante di Rydberg è calcolata in termini della massa ridotta del sistema

$$\text{Ry}_A = \frac{M}{m_e + M} \text{ Ry}$$

$M$  è la massa dell'atomo. È chiaro che gli spettri calcolati con la costante a massa infinita, Ry, avrebbero una grosso errore, dell'ordine di  $10^{-3}$ . Per apprezzare la precisione delle previsioni rispetto ai dati sottraiamo questo contributo dai dati dai valori teorici e

riportiamo, in Rydberg, la quantità  $10^4(E - E_{Bohr})$  per i vari livelli, in pratica isoliamo direttamente sui livelli energetici gli effetti delle interazioni di struttura fine. Il risultato è riportato in tabella 10.4

Come si vede l'accordo è buono, al solito resta nelle previsioni teoriche il residuo della

Livello	H	eq.(10.340)	He*	eq.(10.340)
$1s_{1/2}$	-0.10829	-0.13306	-1.80146	-2.12976
$2s_{1/2}$	-0.03841	-0.04158	-0.62186	-0.66555
$2p_{1/2}$	-0.04162	-0.04158	-0.66454	-0.66555
$2p_{3/2}$	-0.00828	-0.00832	-0.13081	-0.13311
$3s_{1/2}$	-0.01384	-0.01478	-0.22235	-0.23664
$3p_{1/2}$	-0.01479	-0.01478	-0.23507	-0.23664
$3p_{3/2}$	-0.00492	-0.00493	-0.07692	-0.07888
$3d_{3/2}$	-0.00493	-0.00493	-0.07718	-0.07888
$3d_{5/2}$	-0.00164	-0.00164	-0.02447	-0.02629

Tabella 10.4:  $10^4(E - E_{Bohr})$ . I valori sono in Rydberg

degenerazione coulombiana vista in precedenza. Aggiungendo il contributo del Lamb shift si ha il confronto riportato in tabella 10.5

Livello	H	FS + LS	He*	FS + LS
$1s_{1/2}$	-0.10829	-0.10836	-1.80146	-1.80773
$2s_{1/2}$	-0.03841	-0.03842	-0.62186	-0.62415
$2p_{1/2}$	-0.04162	-0.04162	-0.66454	-0.66618
$2p_{3/2}$	-0.00828	-0.00828	-0.13081	-0.13250
$3s_{1/2}$	-0.01384	-0.01384	-0.22235	-0.22430
$3p_{1/2}$	-0.01479	-0.01479	-0.23507	-0.23681
$3p_{3/2}$	-0.00492	-0.00492	-0.07692	-0.07869
$3d_{3/2}$	-0.00493	-0.00493	-0.07718	-0.07888
$3d_{5/2}$	-0.00164	-0.00164	-0.02447	-0.02617

Tabella 10.5:  $10^4(E - E_{Bohr})$ . I valori sono in Rydberg

Come si vede l'accordo è pressochè perfetto nei limiti degli errori sperimentalisti. Per l'elio l'errore sulla differenza di energia fra i multipletti eccitati ed il fondamentale è stimato a circa  $0.002 \text{ cm}^{-1} \simeq 2 \cdot 10^{-8} \text{ Ry}$ , cioè un 2 sulla penultima cifra nella tabella. Siccome tutte le energie sono estratte per differenza dal fondamentale quest'è una stima dell'errore dei dati.

Per completezza indichiamo le correzioni principali ai risultati fin qui presentati. Nel capitolo precedente abbiamo calcolato l'Hamiltoniana effettiva per descrivere le correzioni  $m/M$ . Abbiamo visto che usando la massa ridotta i termini correttivi non dipendono dallo spin e quindi non influenzano la struttura fine. Il lettore interessato può trovare nel prossimo paragrafo il semplice calcolo dell'effetto rimanente, il risultato è

$$\Delta E_{n\ell} = -\frac{1}{4n^2} \frac{m}{M} (Z\alpha)^2 \cdot \frac{(Z^2 R)}{n^2} \quad (10.360)$$

In aggiunta ci sono naturalmente le correzioni al calcolo teorico del Lamb shift. Il termine più importante di queste correzioni riguarda i livelli  $s$  e vale

$$\Delta E_{n0} = \frac{1}{n^3} 8Z^5 \alpha^4 \cdot \left(1 + \frac{11}{128} - \frac{1}{2} \log(2) + \frac{5}{192}\right) \cdot \text{Ry} \quad (10.361)$$

La lista dei contributi non è esaustiva ma abbiamo elencato i più importanti.

Con l'aggiunta di queste piccole correzioni la tabella precedente diventa la tabella 10.6, mentre le separazioni di struttura fine sono date nella tabella 10.7.

Livello	H	FS,LS,corr	He*	FS,LS,corr
$1s_{1/2}$	-0.10829	-0.10826	-1.80146	-1.80247
$2s_{1/2}$	-0.03841	-0.03840	-0.62186	-0.62347
$2p_{1/2}$	-0.04162	-0.04162	-0.66454	-0.66620
$2p_{3/2}$	-0.00828	-0.00828	-0.13081	-0.13252
$3s_{1/2}$	-0.01384	-0.01384	-0.22235	-0.22409
$3p_{1/2}$	-0.01479	-0.01480	-0.23507	-0.23682
$3p_{3/2}$	-0.00492	-0.00492	-0.07692	-0.07869
$3d_{3/2}$	-0.00493	-0.00493	-0.07718	-0.07889
$3d_{5/2}$	-0.00164	-0.00164	-0.02447	-0.02618

Tabella 10.6:  $10^4(E - E_{Bohr})$ . I valori sono in Rydberg

	H	FS,LS,corr	He*	FS,LS,corr
$2s_{1/2} - 2p_{1/2}$	1.058	1.059	14.041	14.055
$2p_{3/2} - 2p_{1/2}$	10.969	10.969	175.589	175.571
$3s_{1/2} - 3p_{1/2}$	0.315	0.315	4.185	4.186
$3p_{3/2} - 3p_{1/2}$	3.250	3.250	52.029	52.021
$3p_{3/2} - 2d_{3/2}$	0.003	0.004	0.086	0.064
$3d_{5/2} - 3d_{3/2}$	1.082	1.083	17.341	17.340

Tabella 10.7: Separazioni di struttura fine, in GHz.

Possiamo ritenere soddisfacente l'accordo nei limiti delle approssimazioni fatte. Il fatto che alcuni livelli, come i livelli  $d$ , coincidano con i valori teorici nella tabella 10.6 mentre sembrano differire nella tabella 10.7 è solo un effetto dell'arrotondamento nella scrittura dei risultati.

### 10.E.3 Correzioni di massa.

Abbiamo visto nel capitolo precedente che le correzioni  $m/M$  sono inglobate nella Hamiltoniana:

$$H_M = \frac{1}{Mc^2} \left[ \frac{3\mathbf{p}^4}{8m^2} - \frac{Ze^2\hbar^2\pi}{m} \delta^{(3)}(\mathbf{r}) - \frac{Ze^2}{2mr} (\mathbf{p}^2 + \hat{\mathbf{r}}(\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{p})\mathbf{p}) \right] \quad (10.362)$$

Questi termini non dipendono dallo spin quindi il loro contributo dipende solo dai numeri quantici  $n, \ell$ . In unità atomiche, ponendo anche  $Z = 1$ :

$$H_M = \frac{1}{M} \left[ \frac{3\mathbf{p}^4}{8} - \pi \delta^{(3)}(\mathbf{r}) - \frac{1}{2r} (\mathbf{p}^2 + \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{p} \cdot \mathbf{p}) \right] \quad (10.363)$$

Usando come nel paragrafo 10.E.1 l'equazione di Schrödinger ed indicando per brevità con una barra il valor medio sugli stati:

$$\overline{\frac{p^4}{4}} = \overline{\left( E_{nl} + \frac{1}{r} \right)^2} \quad \overline{\delta^{(3)}(\mathbf{r})} = |\psi_{nl}(0)|^2$$

Allo stesso modo

$$\overline{\frac{1}{2r} \mathbf{p}^2} = \overline{\frac{1}{r} (E_{nl} + \frac{1}{r})}$$

Per l'operatore rimanente notiamo che in coordinate radiali i versori  $\hat{r}_i = \frac{x_i}{r}$  non dipendono da  $r$  e possiamo scrivere

$$\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{p} = -\frac{x_i}{r} \frac{x_j}{r} \partial_j \partial_i = -\frac{x_i}{r} \frac{\partial}{\partial r} \partial_i = -\frac{\partial^2}{\partial r^2}$$

Usando l'equazione di Schrödinger in coordinate polari:

$$\frac{1}{2} \left( -\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} - \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\mathbf{L}^2 \psi}{r^2} \right) = (E_{nl} + \frac{1}{r}) \psi$$

abbiamo, sulle autofunzioni dell'Hamiltoniana idrogenoide:

$$\frac{1}{2} \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{p} \psi = \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{\ell(\ell+1)}{2} \frac{1}{r^2} \psi + (E_{nl} + \frac{1}{r}) \psi$$

Per il valor medio del termine che compare nel'Hamiltoniana:

$$\overline{\frac{1}{r} \frac{1}{2} \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{p} \psi} = -\frac{\ell(\ell+1)}{2} \overline{\frac{1}{r^3}} + \overline{\frac{1}{r} (E_{nl} + \frac{1}{r})} + \int d^3 \mathbf{r} \psi^* \frac{1}{r^2} \frac{\partial \psi}{\partial r}$$

Le autofunzioni  $\psi$  sono della forma  $R_{nl}(r)Y_{\ell m}$ , con  $R_{nl}$  reale e l'integrale si calcola immediatamente in coordinate polari:

$$\int d\Omega r^2 dr \frac{1}{2r^2} \frac{\partial |\psi|^2}{\partial r} = \frac{4\pi}{2} \int_0^\infty dr \frac{\partial |\psi|^2}{\partial r} = -2\pi |\psi_{nl}(0)|^2$$

Sommando i vari termini

$$\begin{aligned} \overline{H_M} &= \frac{1}{M} \left[ \frac{3}{2} \overline{\left( E_{nl} + \frac{1}{r} \right)^2} - \pi |\psi_{nl}(0)|^2 - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{r} \overline{(E_{nl} + \frac{1}{r})} + \frac{\ell(\ell+1)}{2} \overline{\frac{1}{r^3}} - \frac{1}{r} \overline{(E_{nl} + \frac{1}{r})} + 2\pi |\psi_{nl}(0)|^2 \right] = \\ &= \frac{1}{M} \left[ \frac{3}{2} E_{nl}^2 + E_{nl} \overline{\frac{1}{r}} - \frac{1}{2} \overline{\frac{1}{r^2}} + \frac{\ell(\ell+1)}{2} \overline{\frac{1}{r^3}} + \pi |\psi_{nl}(0)|^2 \right] \end{aligned}$$

Notiamo che il termine in  $\ell(\ell+1)$  va considerato solo sugli stati con  $\ell \neq 0$  mentre l'ultimo termine è non nullo solo sugli stati  $s$ . Utilizzando le espressioni note per i valori medi, vedi eq.(10.335), si ottiene

$$\overline{H_M} = -\frac{1}{M} \frac{1}{8n^4} \text{ a.u.}$$

cioè il risultato dipende solo dal numero quantico principale. Introducendo le unità di misura normali

$$\overline{H_M} = -\frac{Z^2}{4n^4} \frac{m}{M} (Z\alpha)^2 \cdot \text{Ry} \quad (10.364)$$

## 10.F Struttura iperfina per $L > 0$ .

Nel paragrafo 10.10 abbiamo scritto la Hamiltoniana di interazione iperfina nella forma

$$V = A \left\{ \frac{8\pi}{3} \mathbf{IS} \delta^{(3)}(\mathbf{r}) - (\mathbf{I} \cdot \mathbf{S} - 3(\mathbf{I} \cdot \hat{\mathbf{r}})(\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{S}) \frac{1}{r^3} + \left( \frac{1}{r^3} \mathbf{I} \cdot \mathbf{L} \right) \right\} \equiv V_S + V_L \quad (10.365)$$

ed abbiamo visto che in onda  $s$  solo il primo termine, indicato con  $V_S$ , dà un contributo non nullo. Viceversa gli altri due termini,  $V_L$ , sono i soli che danno un contributo per  $L \neq 0$ . Consideriamo uno livello con numeri quantici elettronici  $J, L, S$  fissati, tipicamente un livello di struttura fine. Per le sole variabili elettroniche questo livello ha una degenerazione  $(2J+1)$ . La variabile di spin nucleare porta la degenerazione a  $(2J+1) \times (2I+1)$  e questa degenerazione è rottata dalla Hamiltoniana (10.365). A causa dell'interazione (10.372) solo il momento angolare totale del sistema

$$\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I} \quad (10.366)$$

è conservato: si avrà una separazione in  $(2I+1)$  o  $(2J+1)$  livelli a seconda che  $J \geq I$  o  $I \geq J$ . Il secondo termine nella (10.365) ha la forma

$$\frac{1}{r^3} I_i S_j (3\hat{\mathbf{r}}_i \hat{\mathbf{r}}_j - \delta_{ij}) \quad (10.367)$$

La parte orbitale è un tensore simmetrico a traccia nulla quindi il teorema di Wigner-Eckart ci dice che deve essere esprimibile tramite un tensore a traccia nulla costruito con  $L_i$ . Poniamo allora, sempre in senso matriciale all'interno del multipletto:

$$3\hat{\mathbf{r}}_i \hat{\mathbf{r}}_j - \delta_{ij} = c_Q (3L_i L_j + 3L_j L_i - 2\mathbf{L}^2 \delta_{ij}) \quad (10.368)$$

Il fatto che gli operatori  $L_i$  non commutino fra loro ha imposto di scrivere esplicitamente la simmetrizzazione. Il momento angolare, anche come operatore, soddisfa alla relazione

$$\hat{\mathbf{r}}_i L_i = \frac{x_i}{r} \epsilon_{ijk} x_j p_k = 0$$

Moltiplicando a sinistra e a destra la (10.368) rispettivamente per  $L_i$  e  $L_j$

$$-\mathbf{L}^2 = c_Q [3\mathbf{L}^2 \mathbf{L}^2 + 3L_i L_j L_i L_j - 2\mathbf{L}^2 \mathbf{L}^2] = c_Q [\mathbf{L}^2 \mathbf{L}^2 + 3L_i L_j L_i L_j] \quad (10.369)$$

Usando le regole di commutazione del momento angolare

$$\begin{aligned} L_i L_j L_i L_j &= \mathbf{L}^2 \mathbf{L}^2 + i \epsilon_{ijk} L_k L_i L_j = \mathbf{L}^2 \mathbf{L}^2 + \frac{i}{2} \epsilon_{ijk} L_k [L_i L_j] \\ &= \mathbf{L}^2 \mathbf{L}^2 + \frac{i}{2} \epsilon_{ijk} \epsilon_{ijm} L_k L_m = \mathbf{L}^2 \mathbf{L}^2 - \mathbf{L}^2 \end{aligned}$$

Si è usata l'identità  $\epsilon_{ijk} \epsilon_{ijm} = 2\delta_{km}$ . Sostituendo nella (10.369) si ricava per  $c_Q$ :

$$c_Q = -\frac{1}{4L(L+1)-3} = -\frac{1}{(2L-1)(2L+3)} \quad (10.370)$$

Il termine  $V_L$  della (10.365) si riscrive allora

$$V_L = \frac{A}{r^3} \left[ \frac{2\mathbf{L}^2 \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} - 3(\mathbf{I} \cdot \mathbf{L})(\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}) - 3(\mathbf{S} \cdot \mathbf{L})(\mathbf{I} \cdot \mathbf{L})}{(2L-1)(2L+3)} + \mathbf{I} \cdot \mathbf{L} \right] \quad (10.371)$$

Operando come nel paragrafo 10.11 il teorema di Wigner-Eckart impone, in senso matriciale all'interno degli stati in questione:

$$\mathbf{L} = c_L \mathbf{J} \quad \mathbf{S} = c_S \mathbf{J} \quad (10.372)$$

Moltiplicando le uguaglianze precedenti per  $\mathbf{J}$  si ricava immediatamente, vedi anche equazioni (10.158) (10.159)

$$c_L = \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (10.373a)$$

$$c_S = \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (10.373b)$$

Possiamo anche usare la relazione

$$c_{LS} \equiv \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} = \frac{J(J+1) - S(S+1) - L(L+1)}{2} \quad (10.374)$$

e scrivere

$$V_L = \frac{A}{r^3} \mathbf{I} \cdot \mathbf{J} \left[ \frac{2L(L+1)c_S - 6c_{LS}c_L}{(2L-1)(2L+3)} + c_L \right] \quad (10.375)$$

Usando

$$\mathbf{I} \cdot \mathbf{J} = \frac{F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)}{2} \quad (10.376)$$

dalla (10.375) si possono calcolare gli autovalori di  $V_L$  sui vari membri del multipletto.

Nel caso particolare in cui  $S = 1/2$  le formule precedenti si possono semplificare in

$$c_L = \frac{1}{2J(J+1)} \cdot \begin{cases} L(2L+3) & J = L + \frac{1}{2} \\ (L+1)(2L-1) & J = L - \frac{1}{2} \end{cases} \quad (10.377a)$$

$$c_S = \frac{1}{2J(J+1)} \cdot \begin{cases} \frac{(2L+3)}{2} & J = L + \frac{1}{2} \\ -\frac{(2L-1)}{2} & J = L - \frac{1}{2} \end{cases} \quad (10.377b)$$

$$c_{LS} = \frac{1}{2} \cdot \begin{cases} L & J = L + \frac{1}{2} \\ -(L+1) & J = L - \frac{1}{2} \end{cases} \quad (10.377c)$$

Raccogliendo un fattore comune  $\frac{1}{2}J(J+1)$  il termine in parentesi quadra nella (10.375) diventa, nei due casi:

$$J = L + \frac{1}{2} : \quad \frac{L(L+1)(2L+3) - 3L^2(2L+3)}{(2L-1)(2L+3)} + L(2L+3) = 2L(L+1)$$

$$J = L - \frac{1}{2} : \quad \frac{-L(L+1)(2L-1) + 3(L+1)^2(2L-1)}{(2L-1)(2L+3)} + (L+1)(2L-1) = 2L(L+1)$$

cioè lo stesso in entrambi i casi, e si può allora scrivere

$$V_L = \frac{A}{r^3} \frac{L(L+1)}{J(J+1)} \mathbf{I} \cdot \mathbf{J} = \frac{A}{r^3} \frac{L(L+1)}{J(J+1)} \frac{F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)}{2} \quad (10.378)$$

Per calcolare i valori medi di questo operatore occorrerà prendere il valor medio di  $r^{-3}$  sullo stato.

## 10.G Un'applicazione del teorema di Wigner-Eckart.

Consideriamo una rappresentazione irriducibile del gruppo delle rotazioni con momento angolare  $L$ . Un esempio esplicito è, ad esempio, un livello atomico, in assenza di spin e in assenza di degenerazioni accidentali: se l'Hamiltoniana  $H$  commuta con le rotazioni spaziali,  $H$ ,  $L$  ed  $L_z$  possono essere diagonalizzati simultaneamente e ad ogni autovalore dell'Hamiltoniana, in assenza di degenerazioni accidentali, è associata un momento angolare definito, cioè una rappresentazione irriducibile del gruppo delle rotazioni  $SO(3)$ .

Il teorema di Wigner-Eckart asserisce che gli elementi di matrice che all'interno di questa rappresentazione irriducibile tutti i tensori che trasformano a loro volta come rappresentazioni irriducibili, hanno elementi di matrice proporzionali, il che significa che sono multipli dello stesso oggetto. I tensori più semplici che si possono considerare sono proprio quelli costruiti a partire dalle componenti di  $\mathbf{L}$ .

Un momento angolare 1 significa un vettore, quindi il teorema di Wigner-Eckart afferma che, *all'interno di una data rappresentazione*:

$$\langle \alpha | V_i | \beta \rangle = c_V \langle \alpha | L_i | \beta \rangle \quad (10.379)$$

cioè tutti i vettori hanno elementi di matrice proporzionali a quelli del momento angolare.

Una rappresentazione con  $L = 2$  significa un tensore simmetrico a traccia nulla, e di nuovo il teorema di Wigner-Eckart afferma che, *all'interno di una data rappresentazione*:

$$\langle \alpha | S_{ij} | \beta \rangle = c_L \langle \alpha | \left( L_i L_j + L_j L_i - \frac{2}{3} \mathbf{L}^2 \delta_{ij} \right) | \beta \rangle \quad (10.380)$$

dove  $S$  è il tensore in questione. Il termine a destra nella (10.380) è il tensore simmetrico a traccia nulla costruito con  $L_i$ . Notiamo che la non commutatività delle componenti di  $\mathbf{L}$  costringe a scrivere separatamente  $L_i L_j$  e  $L_j L_i$ . La costante di proporzionalità  $c_L$  dipende dall'operatore, abbiamo posto l'indice  $L$  per ricordare che siamo in una rappresentazione irriducibile del momento angolare orbitale.

In molti problemi, ad esempio nel calcolo del quadrupolo, nel calcolo della struttura iperfina, etc., occorre calcolare gli elementi di matrice del tensore costruito tramite i versori delle coordinate

$$S_{ij} = \hat{\mathbf{r}}_i \hat{\mathbf{r}}_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \quad (10.381)$$

dove  $\hat{\mathbf{r}}_i \equiv x_i / r$ . Il fatto è abbastanza naturale perché è chiaro che qualunque tensore di rango 2 costruito con le variabili orbitali di una particella è del tipo  $f(r)S_{ij}$ .

La formula (10.380) ci dice allora che all'interno del multipletto

$$\hat{\mathbf{r}}_i \hat{\mathbf{r}}_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} = c_L \left( L_i L_j + L_j L_i - \frac{2}{3} \mathbf{L}^2 \delta_{ij} \right) \quad (10.382)$$

Abbiamo scritto la (10.382) come uguaglianza di operatori perché la (10.380) vale per tutti gli elementi di matrice. A costo di apparire pedanti insistiamo sul fatto che ci limitiamo agli elementi di matrice all'interno della stessa rappresentazione. Sull'intero spazio di Hilbert la (10.382) è banalmente falsa: l'operatore a sinistra ha elementi di matrice fra rappresentazioni diverse di  $SO(3)$ , quello a destra no.

Per calcolare la costante  $c_L$  notiamo che vale l'identità

$$\hat{\mathbf{r}}_i L_i = \frac{1}{r} x_i L_i = \frac{1}{r} x_i \epsilon_{ijk} x_j p_k \equiv 0 \quad (10.383)$$

Classicamente la (10.383) è ovvia:  $\mathbf{r} \wedge \mathbf{p}$  è ortogonale a  $\mathbf{r}$ . La (10.383) vale anche a livello quantistico perché come si vede non dipende dal fatto che  $x_i$  e  $p_j$  non commutano. Il lettore può anche facilmente dimostrare che essendo  $[x_i, p_j] = i\hbar \delta_{ij}$  simmetrico negli indici  $i, j$ , vale anche la relazione  $L_i x_i = 0$ , anche se non servirà esplicitamente nel seguito.

Moltiplicando dunque la (10.382) a sinistra per  $L_i$  e a destra per  $L_j$  otteniamo

$$-\mathbf{L}^2 = c_L \left( 3\mathbf{L}^2 + 3L_i L_j L_i L_j - 2(\mathbf{L}^2)^2 \right) \quad (10.384)$$

$$\begin{aligned} L_i L_j L_i L_j &= (\mathbf{L}^2)^2 + i \epsilon_{ijk} L_k L_i L_j = (\mathbf{L}^2)^2 + \frac{i}{2} \epsilon_{ijk} L_k [L_i L_j] \\ &= (\mathbf{L}^2)^2 + \frac{i^2}{2} \epsilon_{ijk} \epsilon_{ilm} L_k L_m = (\mathbf{L}^2)^2 - \mathbf{L}^2 \end{aligned} \quad (10.385)$$

Abbiamo usato l'identità<sup>11</sup>

$$\epsilon_{ijk}\epsilon_{ijm} = 2\delta_{km} \quad (10.386)$$

Sostituendo nella (10.384) si ha

$$-1 = c_L(4\mathbf{L}^2 - 3) \Rightarrow c_L = -\frac{1}{4L(L+1)-3} = -\frac{1}{(2L+3)(2L-1)} \quad (10.387)$$

e quindi

$$\hat{\mathbf{r}}_i\hat{\mathbf{r}}_j - \frac{1}{3}\delta_{ij} = -\frac{1}{(2L+3)(2L-1)} \left( L_iL_j + L_jL_i - \frac{2}{3}\mathbf{L}^2\delta_{ij} \right)$$

(10.388)

### Aggiunta dello spin.

In presenza dello spin il teorema di Wigner-Eckart asserisce che al posto di  $\mathbf{L}$  nella (10.382) dovremmo usare  $\mathbf{J}$ .

$$\hat{\mathbf{r}}_i\hat{\mathbf{r}}_j - \frac{1}{3}\delta_{ij} = c_J \left( J_iJ_j + J_jJ_i - \frac{2}{3}\mathbf{J}^2\delta_{ij} \right) \quad (10.389)$$

Abbiamo usato appositamente un nome diverso per la costante di proporzionalità,  $c_J$ , appunto perché siamo ora in rappresentazioni irriducibili di  $\mathbf{J}$ , ad esempio in livelli di una struttura fine.

In generale

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (10.390)$$

e gli autostati di  $J, J_z$  sono espressi tramite quelli di  $L, L_z, S, S_z$  tramite:

$$|L, S, J, J_z\rangle = \sum_{L_z, S_z} \langle L, L_z, S, S_z | J, J_z \rangle \cdot |L, L_z, S, S_z\rangle \quad (10.391)$$

i coefficienti  $\langle L, L_z, S, S_z | J, J_z \rangle$  sono i coefficienti di Clebsh-Gordan. Abbiamo scritto esplicitamente a sinistra  $L, S$  per indicare che  $J$  è costruito a partire da un dato  $L$  ed un dato  $S$ .

Qui c'è un punto un pò delicato a cui fare attenzione. La formula (10.391) è senz'altro vera, esprime solo una proprietà della composizione del momento angolare, ma per specificare gli autostati di una Hamiltoniana, in generale, occorrono altri numeri quantici<sup>12</sup>. Questo significa che in termini di autostati dell'Hamiltoniana la (10.391) dice solo che

$$|\alpha, J, J_z\rangle = \sum_{L_z, S_z} \langle L, L_z, S, S_z | J, J_z \rangle \cdot \sum_s c_s |s, L, L_z, S, S_z\rangle \quad (10.392)$$

e non è neanche detto che gli stati  $|s, L, L_z, S, S_z\rangle$  siano autostati di  $H$ .

In questo caso non ci sono semplificazioni particolari che si possono fare alla (10.389). Può però accadere che  $L, S$  siano, almeno in una certa approssimazione, buoni numeri quantici, cioè l'insieme  $\alpha$  dei numeri quantici che definisce gli stati contiene  $L, S$ . In questo caso il ket rappresentativo dello stato ha la forma

$$|n\rangle |L, S, J, J_z\rangle \quad (10.393)$$

e si può effettivamente scrivere

$$|n\rangle |L, S, J, J_z\rangle = |n\rangle \sum_{L_z, S_z} \langle L, L_z, S, S_z | J, J_z \rangle \cdot |L, L_z, S, S_z\rangle \quad (10.394)$$

<sup>11</sup>Notiamo che questa identità algebrica immediatamente verificabile è anche un modo di scrivere  $\mathbf{L}^2 = L(L+1)$  in rappresentazione aggiunta del gruppo  $SO(3)$ , incui i generatori appunto sono  $i\epsilon_{ijk}$ .

<sup>12</sup>Dal punto di vista matematico lo spazio di Hilbert è decomponibile in una somma di rappresentazioni irriducibili del gruppo delle rotazioni, ma ogni rappresentazione può comparire più di una volta, ad esempio ci possono essere tanti stati  $s$ , tanti stati  $p$  etc. Gli altri numeri quantici distinguono appunto una rappresentazione dall'altra.

Questo per fortuna è il caso più comune e si presenta quando l'interazione tipo  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$  è la perturbazione più importante ad una Hamiltoniana in cui  $L, S$  sono buoni numeri quantici. Ad esempio è il caso dell'atomo di idrogeno o il caso di atomi più complicati in cui, in prima approssimazione, il moto degli elettroni può essere visto come un moto in campo centrale (il nucleo e la distribuzione media di carica degli altri elettroni) e l'interazione  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$  è la più importante perturbazione. Se invece la perturbazione più importante fra due elettroni,  $i, j$ , è del tipo  $\mathbf{L}_{(i)} \cdot \mathbf{S}_{(j)} + \mathbf{L}_{(j)} \cdot \mathbf{S}_{(i)}$  si vede facilmente che questo operatore non commuta con  $\mathbf{L}^2$  e con  $\mathbf{S}^2$ , cioè  $L, S$  non sono buoni numeri quantici, e la decomposizione (10.394) non è più valida. Un caso simile si presenta per atomi pesanti, in cui l'interazione dominante non è più  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ . Qui però tratteremo solo il caso "semplice" in cui la decomposizione (10.394) è valida.

In questo caso è possibile collegare la costante  $c_J$  alla costante  $c_L$ . Infatti come abbiamo detto la (10.382) è un'identità operatoriale all'interno di uno stesso multipletto con  $L$  definito, e nella (10.394) compare un solo  $L$ , quindi si può ancora scrivere:

$$\hat{\mathbf{r}}_i \hat{\mathbf{r}}_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} = -\frac{1}{(2L+3)(2L-1)} \left( L_i L_j + L_j L_i - \frac{2}{3} \mathbf{L}^2 \right) \quad (10.395)$$

Bisognerà ora scrivere il tensore a destra della (10.395) in termini di  $J_i$ . Ormai la tecnica dovrebbe essere chiara, il teorema di Wigner-Eckart dice

$$\left( L_i L_j + L_j L_i - \frac{2}{3} \mathbf{L}^2 \delta_{ij} \right) = d \cdot \left( J_i J_j + J_j J_i - \frac{2}{3} \mathbf{J}^2 \delta_{ij} \right) \quad (10.396)$$

Moltiplicando a sinistra per  $J_i$  e a destra per  $J_j$

$$(\mathbf{JL})^2 + J_i L_j L_i J_j - \frac{2}{3} \mathbf{L}^2 \mathbf{J}^2 = d \left[ (\mathbf{J}^2)^2 + J_i J_j J_i J_j - \frac{2}{3} (\mathbf{J}^2)^2 \right] \quad (10.397)$$

Notiamo che, usando  $\mathbf{J} - \mathbf{L} = \mathbf{S}$  e facendo il quadrato, si ha

$$\mathbf{J} \cdot \mathbf{L} = \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{2} \quad (10.398)$$

all'interno del multipletto, quindi  $\mathbf{J} \cdot \mathbf{L}$  commuta con tutti gli operatori. Utilizzando le regole di commutazione del momento angolare e la (10.398)

$$\begin{aligned} J_i J_j J_i J_j &= (\mathbf{J}^2)^2 - \mathbf{J}^2 && \text{come per } L_i \\ J_i L_j L_i J_j &= L_j (\mathbf{JL}) J_j + i \epsilon_{ijk} J_k L_i J_j = (\mathbf{JL})^2 + \frac{i}{2} \epsilon_{kij} [J_k, L_i] J_j = \\ &= (\mathbf{JL})^2 + \frac{i^2}{2} \epsilon_{kij} \epsilon_{kis} L_s J_j = (\mathbf{JL})^2 - (\mathbf{JL}) \end{aligned}$$

Sostituendo nella (10.397)

$$\begin{aligned} 2(\mathbf{JL})^2 - (\mathbf{JL}) - \frac{2}{3} \mathbf{L}^2 \mathbf{J}^2 &= d \left[ \frac{4}{3} (\mathbf{J}^2)^2 - \mathbf{J}^2 \right] \\ 3(\mathbf{JL})(2(\mathbf{JL}) - 1) - L(L+1)J(J+1) &= d J(J+1)(2J-1)(2J+3) \end{aligned}$$

e quindi

$$d = \frac{3(\mathbf{JL})(2(\mathbf{JL}) - 1) - 2L(L+1)J(J+1)}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)} \quad (10.399a)$$

$$c_J = c_L \cdot d = -\frac{1}{(2L-1)(2L+3)} \cdot d \quad (10.399b)$$

Nel caso particolare di  $S = 1/2$  le formule precedenti si semplificano notevolmente. Usando la (10.398) si ha

$$d = \begin{cases} \frac{2L-1}{2L+1} & J = L + \frac{1}{2} \\ \frac{2L+3}{2L+1} & J = L - \frac{1}{2} \end{cases} \quad (10.400a)$$

$$c_J = \begin{cases} -\frac{1}{(2L+1)(2L+3)} \equiv -\frac{1}{4} \frac{1}{J(J+1)} & J = L + \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{(2L-1)(2L+1)} \equiv -\frac{1}{4} \frac{1}{J(J+1)} & J = L - \frac{1}{2} \end{cases} \quad (10.400b)$$

Nel paragrafo 10.F viene in pratica eseguito lo stesso calcolo in un ordine diverso.

Il calcolo di questa sezione ha una chiara interpretazione semiclassica. Trascurando le interazioni di spin il versore  $\hat{\mathbf{r}}$  precede attorno al vettore conservato  $\mathbf{L}$ . Il coefficiente  $c_L$  esprime la media sul moto elettronico. L'introduzione dell'accoppiamento  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$  fa precedere lentamente il vettore  $\mathbf{L}$  attorno al vettore conservato  $\mathbf{J}$ , e questo corrisponde al passaggio dal coefficiente  $c_L$  a quello  $c_J$ .

## 10.H Effetto Stark e struttura fine.

Nel paragrafo (10.7) abbiamo discusso l'effetto Stark per il livello  $n = 2$  dell'atomo di idrogeno, tralasciando la struttura fine del sistema. Misurando  $\mathcal{E}$  in V/cm

$$ea_B \mathcal{E} \sim 0.5 \cdot 10^{-8} \mathcal{E} \text{ eV}$$

Poichè  $E_{2p_{3/2}} - E_{2p_{1/2}} \sim 4.5 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$ , vedi eq.(10.108), l'approssimazione è ragionevole per campi superiori a qualche migliaio di V/cm, per campi inferiori occorre tener conto dell'interazione  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ .

Sia  $H_0$  l'Hamiltoniana non perturbata, cioè con la sola interazione coulombiana. Il livello  $n = 2$ , tenendo conto dello spin ha una degenerazione  $2 + 2 \times 3 = 8$ , dovuta agli orbitali  $2s$  e  $2p$  idrogenoidi. La teoria delle perturbazioni degenera su questo livello si ottiene diagonalizzando l'Hamiltoniana

$$V_{LS} + V_{Stark}$$

Come abbiamo visto in diverse occasioni conviene cominciare a diagonalizzare uno dei due termini dell'Hamiltoniana e scrivere l'altra interazione in termini degli elementi di matrice sulla base di autovettori della prima. In questo caso sappiamo che la base  $|J, J_z\rangle$  diagonalizza l'interazione  $LS$ , quindi scriviamo in questa base gli elementi di matrice di  $V_{Stark}$ . Anche l'altra alternativa è possibile, e la analizzeremo alla fine del paragrafo. Non c'è bisogno di scrivere una matrice  $8 \times 8$  se si tiene conto delle simmetrie. Ponendo l'asse  $z$  nella direzione del vettore  $\mathcal{E}$

$$V_{Stark} = -e\mathcal{E}z \quad (10.401)$$

- 1) Questa Hamiltoniana è invariante per rotazioni attorno all'asse  $z$ , quindi commuta con  $J_z$  ed ha elementi di matrice solo fra stati con lo stesso  $J_z$ .
- 2) È dispari sotto parità quindi ha elementi di matrice solo fra stati a parità diversa, cioè  $s$  e  $p$  nel nostro caso.
- 3) Per riflessione in un piano contenente l'asse  $z$ , ad esempio  $xz$ , l'Hamiltoniana è invariante, in questa operazione, che è una riflessione, il momento angolare lungo l'asse

$z$  cambia segno (è un vettore assiale), quindi gli stati con momento angolare  $J_z$  si trasformano negli stati con momento angolare  $-J_z$ . Poichè l'Hamiltoniana commuta con questa operazione, gli stati con  $J_z$  positivo sono degeneri con quelli con  $J_z$  negativo, in pratica basta limitarsi a studiare  $J_z \geq 0$ .

### Notazioni

Per cercare di non appesantire troppo la notazione ma nello stesso tempo non ingenerare confusione indicheremo gli stati in cui abbiamo diagonalizzato  $J, J_z$  con

$$|J, J_z\rangle_p \quad |J, J_z\rangle_s \quad (10.402)$$

mentre quelli originali, in cui era diagonale  $L_z$  e  $S_z$ , nella forma

$$|p; L_z, S_z\rangle \quad |s; L_z, S_z\rangle \quad (10.403)$$

Gli stati si distinguono anche perchè nella prima forma  $J$  è semintero, mentre nella seconda  $L_z$  è intero.

Secondo i punti esposti sopra lo stato  $|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle_p$  non è toccato dall'effetto Stark, lo stesso vale per lo stato  $|\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle_p$ . La loro energia resta invariata:  $E_{3/2}^p$ . I sei stati rimanenti si possono dividere in quelli con  $J_z$  positivo e quelli con  $J_z$  negativo, la situazione fra i due è simmetrica. Si tratta quindi di studiare la perturbazione sul sottospazio generato dai tre stati

$$|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle_p \quad |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle_p \quad |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle_s \quad (10.404)$$

Nel calcolo semplificato nel paragrafo (10.7) abbiamo già calcolato gli elementi di matrice di  $z$  sulla parte orbitale di questi stati.

$$\langle 2s|z|2p\rangle = 3a \quad (10.405)$$

$a$  è il raggio di Bohr.

Per completezza scriviamo il risultato per un qualsiasi livello  $ns$ . Poichè  $z = r\cos\theta$  e  $Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$ ,  $Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$  l'elemento di matrice angolare è

$$\int d\Omega \sqrt{3} \frac{1}{4\pi} \cos^2\theta = \frac{1}{\sqrt{3}} \quad (10.406)$$

L'integrale sulle funzioni d'onda radiali è

$$\langle n, s | r | np \rangle = \frac{3}{2} n \sqrt{n^2 - 1} \quad (10.407)$$

La (10.405) si può dimostrare utilizzando la forma esplicita delle funzioni d'onda radiali, ma non insisteremo su questo punto. Quindi dalla (10.406) e dalla (10.407) segue

$$\langle ns | z | np \rangle = \frac{\sqrt{3}}{2} n \sqrt{n^2 - 1} \quad (10.408)$$

che coincide con il risultato (10.405) per  $n = 2$ .

La decomposizione in stati  $|L, L_z\rangle |S, S_z\rangle$  degli stati  $|J, J_z\rangle$ , per  $L = 1, S = 1/2$  è data dai coefficienti di Clebsh-Gordan:

$$|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle_p = \sqrt{\frac{1}{3}} |p, 1, -\frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |p, 0, \frac{1}{2}\rangle \quad (10.409a)$$

$$|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle_p = \sqrt{\frac{2}{3}} |p, 1, -\frac{1}{2}\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}} |p, 0, \frac{1}{2}\rangle \quad (10.409b)$$

Gli elementi di matrice si calcolano ora facilmente usando l'espressione (10.405). Ad esempio:

$${}_s\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | z | \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle_p = \sqrt{\frac{2}{3}} \langle s; 0, \frac{1}{2} | z | p; 0, \frac{1}{2}\rangle = \sqrt{6}a$$

e l'hamiltoniana si scrive

$$\begin{pmatrix} E_{2p_{\frac{3}{2}}} & 0 & -\sqrt{6}e\mathcal{E}a \\ 0 & E_{2p_{\frac{1}{2}}} & \sqrt{3}e\mathcal{E}a \\ -\sqrt{6}e\mathcal{E}a & \sqrt{3}e\mathcal{E}a & E_{2s_{\frac{1}{2}}} \end{pmatrix} = E_{2p_{\frac{1}{2}}} + \begin{pmatrix} \Delta_F & 0 & -\sqrt{2}x \\ 0 & 0 & x \\ -\sqrt{2}x & x & \Delta_L \end{pmatrix} \quad (10.410)$$

Nella seconda forma abbiamo introdotto le differenze  $\Delta_F = E_{2p_{\frac{3}{2}}} - E_{2p_{\frac{1}{2}}}$  e  $\Delta_L = E_{2s_{\frac{1}{2}}} - E_{2p_{\frac{1}{2}}}$  (Lamb shift). Abbiamo inoltre posto  $\sqrt{3}e\mathcal{E}a = x$  per semplificare la discussione seguente.

Per  $x \gg \Delta_F > \Delta_L$  l'equazione agli autovalori per la matrice precedente si scrive

$$\det \begin{pmatrix} -\lambda & 0 & -\sqrt{2}x \\ 0 & -\lambda & x \\ -\sqrt{2}x & x & -\lambda \end{pmatrix} = -\lambda^3 + 3x^3\lambda = 0 \quad (10.411)$$

che ha radici  $\lambda = (0, \pm\sqrt{3}x) = (0, \pm 3\mathcal{E}a)$ , si riottiene cioè il risultato del paragrafo (10.7): per campi elettrici grandi rispetto alla struttura fine l'effetto Stark è lineare.

Per  $x \ll \Delta_L < \Delta_F$  gli autovalori della matrice possono essere utilmente calcolati applicando il metodo generale della teoria delle perturbazioni. Il ruolo di  $H_0$  è svolto dalla parte diagonale della matrice, la parte fuori diagonale, proporzionale ad  $x$ , è la perturbazione.

Al primo ordine in  $x$  non si hanno termini diagonali, quindi l'effetto è nullo, al secondo ordine la variazione di energia è data dalla (10.15). Ad esempio per il primo autovalore, che è  $\Delta_F$  all'ordine 0, chiamando 1,2,3 i tre stati di base della matrice:

$$\delta E_1 = |\langle 1 | V | 3 \rangle|^2 \frac{1}{\Delta_F - \Delta_L} = \frac{2x^2}{\Delta_F - \Delta_L}$$

analogamente per gli altri autovalori si trova

$$\delta E_2 = -\frac{x^2}{\Delta_L} \quad \delta E_3 = x^2 \left( \frac{1}{\Delta_L} - \frac{2}{\Delta_F - \Delta_L} \right)$$

Un caso interessante come esercizio è considerare la situazione  $\Delta_L \ll x \ll \Delta_F$ . Il caso non è realistico perché per l'idrogeno, come discusso nel paragrafo (10.E)  $\Delta_L \sim 0.1\Delta_F$  ma può servire per capire come funziona la teoria perturbativa.

Trascurando  $\Delta_L$  la matrice da diagonalizzare diventa

$$\begin{pmatrix} \Delta_F & 0 & -\sqrt{2}x \\ 0 & 0 & x \\ -\sqrt{2}x & x & 0 \end{pmatrix}$$

Il sottospazio generato dai vettori 2,3 è degenere, qui si può diagonalizzare passando alla base

$$|+\rangle = \frac{(|2\rangle + |3\rangle)}{\sqrt{2}}, \text{ autovalore } x; \quad |-\rangle = \frac{(|2\rangle - |3\rangle)}{\sqrt{2}}, \text{ autovalore } -x \quad (10.412)$$

Si possono calcolare facilmente gli elementi di matrice del tipo  $\langle 1 | H | + \rangle$  e scrivere la matrice nella nuova base:

$$\begin{pmatrix} \Delta_F & -x & x \\ -x & x & 0 \\ x & 0 & -x \end{pmatrix}$$

Applicando ancora la (10.15) per il calcolo del primo autovalore si ha

$$E_1 \sim \Delta_F + 2 \frac{x^2}{\Delta_F}$$

Quindi in questa situazione ipotetica due livelli avrebbero un effetto Stark lineare, cioè quelli corrispondenti agli stati  $2s_{1/2}, 2p_{1/2}$  che sarebbero degeneri in assenza di Lamb shift, mentre l'altro stato,  $2p_{3/2}$ , avrebbe un effetto Stark quadratico.

### Scelta alternativa della base.

Torniamo alla diagonalizzazione della matrice (10.410) nel caso di grande campo elettrico, cioè per la matrice (10.411). Abbiamo visto che gli autovalori sono  $0, \pm \sqrt{3}x$ . Gli autovettori sono

$$\lambda = 0 \quad V^1 = \left( \sqrt{\frac{1}{3}}, \sqrt{\frac{2}{3}}, 0 \right) \quad \equiv |p; 1, -\frac{1}{2}\rangle \quad (10.413a)$$

$$\lambda = -\sqrt{3}x \quad V^2 = \left( \sqrt{\frac{1}{3}}, -\sqrt{\frac{1}{6}}, \sqrt{\frac{1}{2}} \right) \quad \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |p; 0, \frac{1}{2}\rangle + |s; 0, \frac{1}{2}\rangle \right] \quad (10.413b)$$

$$\lambda = \sqrt{3}x \quad V^3 = \left( -\sqrt{\frac{1}{3}}, \sqrt{\frac{1}{6}}, \sqrt{\frac{1}{2}} \right) \quad \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ -|p; 0, \frac{1}{2}\rangle + |s; 0, \frac{1}{2}\rangle \right] \quad (10.413c)$$

cioè abbiamo ottenuto, come dovevamo, la base che diagonalizza l'effetto Stark lineare, con esplicitata la dipendenza dallo spin. In questa base è facile trattare la struttura fine come una perturbazione all'effetto Stark. Trascurando  $\Delta_L$  la matrice di interazione fine nella base  $J, J_z$  aveva come unico elemento non nullo  $V_{11}$ , cioè il termine  $\Delta_F$  nella (10.410). Nella base (10.413) allora:

$$\begin{aligned} \langle V^1 | V_{LS} | V^1 \rangle &= \Delta_F V_1^1 V_1^1 = \frac{\Delta_F}{3} & \langle V^1 | V_{LS} | V^2 \rangle &= \Delta_F V_1^1 V_1^2 = \frac{\Delta_F}{3} \\ \langle V^1 | V_{LS} | V^3 \rangle &= \Delta_F V_1^1 V_1^3 = -\frac{\Delta_F}{3} & \langle V^2 | V_{LS} | V^3 \rangle &= \Delta_F V_1^2 V_1^3 = -\frac{\Delta_F}{3} \end{aligned}$$

e così via. Quindi l'Hamiltoniana, in questa base è

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\Delta_F}{3} & \frac{\Delta_F}{3} & -\frac{\Delta_F}{3} \\ \frac{\Delta_F}{3} & -\sqrt{3}x + \frac{\Delta_F}{3} & -\frac{\Delta_F}{3} \\ -\frac{\Delta_F}{3} & -\frac{\Delta_F}{3} & \sqrt{3}x + \frac{\Delta_F}{3} \end{pmatrix} \quad (10.414)$$

vediamo perciò che la struttura fine, vista come perturbazione all'effetto Stark, al primo ordine ha l'effetto di innalzare i livelli tutti della stessa quantità. Al secondo ordine si ricava immediatamente

$$\begin{aligned} \delta\lambda_1 &= \frac{1}{0 - (-\sqrt{3}x)} \frac{\Delta_F^2}{9} + \frac{1}{0 - \sqrt{3}x} \frac{\Delta_F^2}{9} = 0 \\ \delta\lambda_2 &= \frac{1}{-\sqrt{3}x} \frac{\Delta_F^2}{9} + \frac{1}{-2\sqrt{3}x} \frac{\Delta_F^2}{9} = -\frac{\Delta_F^2}{6\sqrt{3}x} \\ \delta\lambda_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}x} \frac{\Delta_F^2}{9} + \frac{1}{2\sqrt{3}x} \frac{\Delta_F^2}{9} = \frac{\Delta_F^2}{6\sqrt{3}x} \end{aligned}$$

Quindi l'energia dei livelli fino al secondo ordine è;

$$\frac{\Delta_F}{3} + \left( 0, -\sqrt{3}x - \frac{\Delta_F^2}{6\sqrt{3}x}, \sqrt{3}x + \frac{\Delta_F^2}{6\sqrt{3}x} \right) \quad (10.415)$$

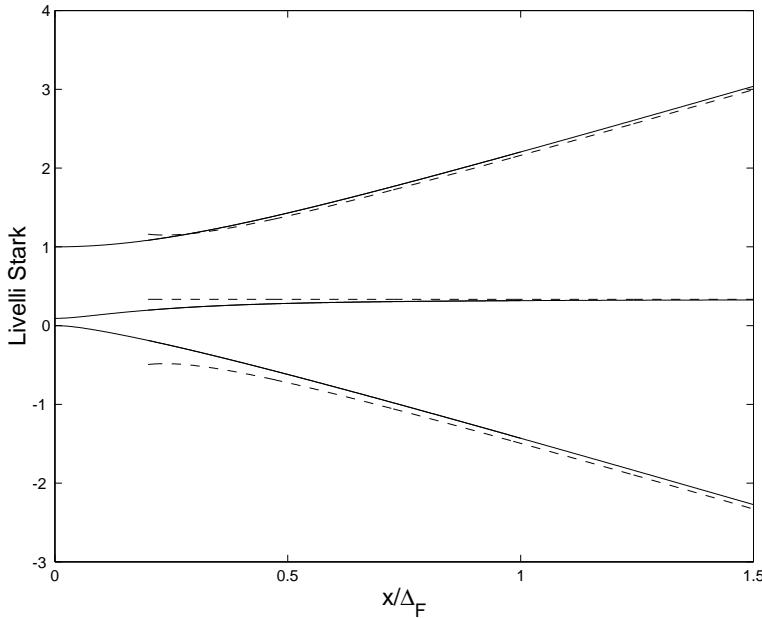


Figura 10.8: Livelli Stark sul livello  $n=2$  dell’Idrogeno.

In figura 10.8 sono riportati i livelli calcolati numericamente, in unità di  $\Delta_F$  e le stime perturbative (10.415). Nei livelli numerici si è tenuto conto anche del Lamb shift, altrimenti le curve perturbative sarebbero state indistinguibili da quelle numeriche su questa scala, dalla figura si ha dunque un’idea dell’ordine di grandezza dell’errore che si fa nel trascurare il Lamb shift nel caso dell’effetto Stark. Si noti la forma quadratica dei livelli a piccolo campo, in accordo con quanto visto prima.

## 10.I Discussione sui dipoli permanenti.

Nel testo abbiamo più volte insistito sul fatto che in generale in Meccanica Quantistica il valor medio del dipolo elettrico su stati stazionari è nullo. Abbiamo anche visto come la presenza di stati quasi degeneri possa, ad esempio nell’effetto Stark, simulare la presenza di un dipolo permanente. In questo breve paragrafo vogliamo presentare un altro tipo di situazioni in cui si verifica lo stesso fenomeno.

La quantità macroscopica direttamente connessa ai dipoli atomici (o molecolari) è la costante dielettrica. Il vettore di polarizzazione  $\mathbf{P}$  che compare nella definizione di campo di induzione elettrica

$$\mathbf{D} = \mathcal{E} + 4\pi\mathbf{P}$$

è il valor medio per un’unità di volume del momento di dipolo del sistema.  $\mathbf{P}$  a sua volta è proporzionale al campo elettrico.

Nel caso di un gas perfetto, in cui le molecole sono statisticamente indipendenti,

$$\mathbf{P} = N\bar{\mathbf{d}} \quad (10.416)$$

$N$  è il numero di molecole per unità di volume.

In generale

$$\bar{\mathbf{d}} = \tilde{\alpha}\mathcal{E} \quad (10.417)$$

e questo, usando la definizione di costante dielettrica, valida per mezzi isotropi come un gas,  $\mathbf{D} = \epsilon \mathcal{E}$ , porta a

$$\epsilon = 1 + 4\pi N \tilde{\alpha} \quad (10.418)$$

Classicamente possiamo immaginare che una molecola, o un atomo, abbia un dipolo intrinseco  $\mathbf{d}_0$  e acquisti, in presenza di campo esterno, un dipolo indotto:

$$\mathbf{d} = \mathbf{d}_0 + \alpha \mathcal{E} \quad (10.419)$$

$\alpha$  è la polarizzabilità molecolare.

L'energia di interazione fra dipolo e campo è

$$E = -\mathbf{d}_0 \cdot \mathcal{E} - \frac{1}{2} \alpha \mathcal{E}^2 \quad (10.420)$$

e questo riflette la definizione stessa di dipolo a livello microscopico:

$$\mathbf{d} = -\frac{\partial E}{\partial \mathcal{E}} \quad (10.421)$$

Supponiamo di porre l'asse  $z$  lungo la direzione di  $\mathcal{E}$ . Per simmetria è ovvio che  $\overline{d_x} = \overline{d_y} = 0$  mentre, all'equilibrio termico

$$\overline{d_z} = \frac{1}{Z} \int d\Omega (d_0 \cos \theta + \alpha \mathcal{E}) e^{\frac{1}{kT} (d_0 \mathcal{E} \cos \theta + \frac{1}{2} \alpha \mathcal{E}^2)} \quad Z = \int d\Omega e^{-\frac{E}{kT}} \quad (10.422)$$

$Z$  è la funzione di partizione, relativa a questo grado di libertà,  $\Omega$  l'angolo solido, e  $\theta$  l'angolo fra il dipolo elementare ed il campo.

Svilupando in serie di  $\mathcal{E}$  si ricava, usando  $\overline{\cos^2 \theta} = 1/3$

$$\overline{d_z} = \left[ \frac{1}{3} \frac{d_0^2}{kT} + \alpha \right] \mathcal{E} \equiv \tilde{\alpha} \mathcal{E} \quad (10.423)$$

Questo è esattamente l'analogo elettrico di quanto abbiamo visto per il caso magnetico nel paragrafo 10.12: la suscettività elettrica,  $\tilde{\alpha}$  ha un contributo proporzionale a  $1/T$  (legge di Curie) determinato dal dipolo “intrinseco”, ed un termine indipendente da  $T$  determinato dalla polarizzabilità molecolare. Le molecole con  $d_0 \neq 0$  sono dette *molecole polari*.

La (10.423) è, approssimativamente verificata ad alte temperature, si pone quindi il problema di capire in che senso dalla meccanica quantistica viene prodotto un risultato come la (10.423), visto che abbiamo insistito sul fatto che non esistono dipoli intrinseci. Il meccanismo, come discusso nello studio dell'effetto Stark, è basato sull'esistenza di stati quasi degeneri, per illustrarlo prenderemo come esempio il modello di molecola di ammoniaca,  $NH_3$ , presentato nel paragrafo 10.6.1. Prima rivediamo in generale l'espressione del dipolo medio in meccanica quantistica, analoga a quella di dipolo magnetico medio nel paragrafo 10.12. Per ogni autostato dell'Hamiltoniana il dipolo medio è definito da

$$\langle n | \mathbf{d} | n \rangle = -\frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} E_n(\mathcal{E}) \quad (10.424)$$

La distribuzione di probabilità è quella di Boltzmann:

$$p_n = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_n}{kT}} \quad Z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}} \quad (10.425)$$

Si ha allora per il valor medio (qui si intende media statistica):

$$\overline{\mathbf{d}} = \sum_n p_n \langle n | \mathbf{d} | n \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n \left[ -\frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} E_n \right] e^{-\frac{E_n}{kT}} = \frac{kT}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \mathcal{E}} = kT \frac{\partial \log(Z)}{\partial \mathcal{E}} \quad (10.426)$$

Torniamo ora al modello per l'ammoniaca. Il sistema è composto da due stati, corrispondenti alle configurazioni dell'azoto sopra e sotto il piano dei tre atomi di idrogeno. L'Hamiltoniana di interazione in presenza di campo elettrico è data dalla eq.(10.80):

$$H = \begin{pmatrix} E_0 - d\mathcal{E} & -\Delta \\ -\Delta & E_0 + d\mathcal{E} \end{pmatrix} \quad (10.427)$$

$\pm d$  è l'elemento di matrice del dipolo elettrico nei due stati. Gli autovalori di questa Hamiltoniana sono:

$$E = E_0 \mp \sqrt{\Delta^2 + (d\mathcal{E})^2} \quad (10.428)$$

In assenza di campo elettrico la separazione dei livelli è  $2\Delta$ . Nel seguito la costante  $E_0$  non gioca alcun ruolo e quindi la ignoreremo. La funzione di partizione si scrive immediatamente:

$$Z = \exp\left(\frac{\sqrt{\Delta^2 + (d\mathcal{E})^2}}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{\sqrt{\Delta^2 + (d\mathcal{E})^2}}{kT}\right) = 2 \cosh\left(\frac{\sqrt{\Delta^2 + (d\mathcal{E})^2}}{kT}\right) \quad (10.429)$$

e dalla (10.426) segue per il dipolo medio, sviluppando al primo ordine in  $\mathcal{E}$ :

$$\bar{d} = \frac{d^2}{\sqrt{\Delta^2 + (d\mathcal{E})^2}} \mathcal{E} \tanh\left(\frac{\sqrt{\Delta^2 + (d\mathcal{E})^2}}{kT}\right) \simeq \frac{d^2}{|\Delta|} \tanh\left(\frac{|\Delta|}{kT}\right) \mathcal{E} \quad (10.430)$$

Quindi la suscettività, in questo modello è

$$\tilde{\alpha} = \frac{d^2}{|\Delta|} \tanh\left(\frac{|\Delta|}{kT}\right) \quad (10.431)$$

Abbiamo i due limiti

$$\tilde{\alpha} \xrightarrow{T \rightarrow \infty} \frac{d^2}{kT} \quad \tilde{\alpha} \xrightarrow{T \rightarrow 0} \frac{d^2}{\Delta} \quad (10.432)$$

Quindi il sistema si comporta come un dipolo permanente ad alte temperature, come un sistema polarizzabile con dipolo intrinseco nullo a basse temperature. Notiamo che la mancanza del fattore  $1/3$  nella (10.432) rispetto alla (10.423) è dovuto semplicemente al fatto che abbiamo usato un modello molto semplificato, unidimensionale, erendo così la media angolare  $\overline{\cos^2 \theta} = 1/3$  per l'angolo fra il campo elettrico a l'asse molecolare.

La polarizzazione molecolare  $d^2/\Delta$  nella (10.432) è esattamente quella calcolata dall'effetto Stark per lo stato fondamentale del sistema, vedi eq.(10.85). Ad alte temperature non è presente una polarizzabilità residua perchè in questo modello le polarizzabilità dei due stati hanno segno opposto e quindi si cancellano ad alte temperature, vedi eq.(10.85).

Intuitivamente possiamo dire che l'energia termica  $kT$  descrive la indeterminazione nella misura dell'energia del sistema: se  $kT$  è grande rispetto alla separazione  $\Delta$  i due stati sono praticamente degeneri e si ha un dipolo intrinseco, cioè si mette in moto il meccanismo dell'effetto Stark lineare, se invece  $kT$  è piccolo rispetto a  $\Delta$ , solo lo stato fondamentale ha un peso statistico rilevante e, su questo unico stato, non si ha effetto Stark lineare, e non si vede dipolo intrinseco nella misura macroscopica.

Questo tipo di meccanismo è quello all'opera in tutti i casi in cui si osserva una molecola polare.

## 10.J Oscillatore anarmonico e serie perturbativa.

Vogliamo studiare in un caso pratico l'andamento ad alti ordini della serie perturbativa. Consideriamo a tale scopo l'Hamiltoniana di un oscillatore anarmonico, dove per semplicità poniamo  $m = 1$ ,  $\omega = 1$  per la massa e la frequenza della parte armonica.

$$H = \frac{1}{2}p^2 + \frac{1}{2}x^2 + gx^4$$

Lo sviluppo perturbativo dell'energia dello stato fondamentale ha la forma

$$E = \frac{1}{2} + g^n \sum E_n$$

### Procedura

La funzione d'onda dello stato fondamentale è della forma  $\psi_0 = \exp(-x^2/2)$ . Ad ogni ordine perturbativo gli elementi di matrice della perturbazione  $x^4$  possono al massimo mescolare fra loro stati che differiscono di 4 per il numero quantico  $n$ . Le funzioni d'onda relative allo stato  $|n\rangle$  imperturbato sono polinomi di grado  $n$  moltiplicati  $\psi_0$ . È allora naturale cercare la soluzione dell'equazione di Schrödinger (poniamo  $\hbar = 1$ ):

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} \psi + \frac{1}{2} x^2 \psi + g x^4 \psi = E \psi \quad (10.433)$$

nella forma

$$\psi = B(x) e^{-\frac{x^2}{2}} \quad (10.434)$$

dove  $B$  è un polinomio. Sostituendo l'*ansatz* (10.434) nella (10.433) si ottiene per  $B$  l'equazione

$$\frac{d^2 B}{dx^2} - 2x \frac{dB}{dx} - 2g x^4 B + (2E)B = 0 \quad (10.435)$$

Sviluppiamo in serie di  $g$  e per l'ordine  $k$ -esimo consideriamo un polinomio di grado  $4k$ . Questo è consistente, come già detto, col fatto che al  $k$ -esimo ordine compaiono al massimo  $4k$  operatori di creazione, o al massimo una potenza  $x^{4k}$  in rappresentazione di Schrödinger. poniamo perciò:

$$\begin{aligned} B(x) &= \sum_{k=0}^{\infty} g^k B_k(x) \\ B_k(x) &= \sum_{j=0}^{2k} A_{k,j} x^{2j} \quad A_{k,0} = 1 \\ 2E &= \sum_{k=0}^{\infty} \varepsilon_k g^k \quad \varepsilon_0 = 1 \end{aligned}$$

le funzioni d'onda sono state normalizzate scegliendo  $B_k(0) = 1$ . Sostituendo nell'equazione di Schrödinger ed uguagliando a zero, ordine per ordine, le varie potenze di  $x^{2j}$  si ha

$$(2j+2)(2j+1)A_{k,j+1} - 4jA_{k,j} - 2A_{k-1,j-2} - A_{k,j} + \sum_{s=0}^k \varepsilon_s A_{k-s,j} = 0$$

Il termine con  $s = 0$  nella somma, usando  $\varepsilon_0 = 1$  cancella il termine  $-A_{k,j}$ :

$$(2j+2)(2j+1)A_{k,j+1} - 4jA_{k,j} - 2A_{k-1,j-2} + \sum_{s=1}^k \varepsilon_s A_{k-s,j} = 0 \quad (10.436)$$

Il termine con  $s = k$  nella somma ha come coefficiente  $A_{0,j}$  che è non nullo solo per  $j = 0$ , ed in questo caso vale 1. Quindi il termine con  $j = 0$  impone

$$\varepsilon_k = -2A_{k,1} - \sum_{s=1}^{k-1} \varepsilon_s \quad (10.437)$$

che fornisce una relazione di ricorrenza per  $\varepsilon_k$  una volta calcolato  $A_{k,1}$ . I termini con  $j \neq 0$  si determinano quindi da

$$(2j+2)(2j+1)A_{k,j+1} - 4jA_{k,j} - 2A_{k-1,j-2} + \sum_{s=1}^{k-1} \varepsilon_s A_{k-s,j} \quad (10.438)$$

Notiamo che in questa espressione non compare più  $\varepsilon_k$ . Si parte da  $j = 2k$ , il primo termine è nullo:  $A_{k,2k+1} = 0$ , questo permette di determinare  $A_{k,j}$  ricorsivamente:

$$A_{k,j} = \frac{1}{4j} \left( (2j+2)(2j+1)A_{k,j+1} - 2A_{k-1,j-2} + \sum_{s=1}^{k-1} \varepsilon_s A_{k-s,j} \right) \quad (10.439)$$

con la sequenza  $j = 2k, 2k-1, 2k-2 \dots 1$ . Trovato  $A_{k,1}$  si calcola  $\varepsilon_k$ . Come si vede dalla tabella e dalla figura seguenti la serie è a segni alterni e cresce molto velocemente. Nella figura sono riportati i primi 50 valori in scala logaritmica.

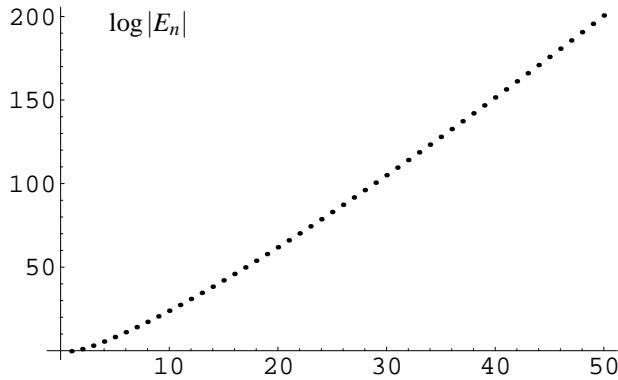


Figura 10.9:  $\log(|E_n|)$  in funzione di  $n$ , i segni sono alternati.

$$\begin{aligned}
 E_1 &= +\frac{3}{4} & E_2 &= -\frac{21}{8} \\
 E_3 &= +\frac{333}{16} & E_4 &= -\frac{30885}{128} \\
 E_5 &= +\frac{916731}{256} & E_6 &= -\frac{65518401}{1024} \\
 E_7 &= +\frac{2723294673}{2048} & E_8 &= -\frac{1030495099053}{32768} \\
 E_9 &= +\frac{54626982511455}{65536} & E_{10} &= -\frac{6417007431590595}{262144} \\
 E_{11} &= +\frac{413837985580636167}{524288} & E_{12} &= -\frac{116344863173284543665}{4194304} \\
 E_{13} &= +\frac{8855406003085477228503}{8388608} & E_{14} &= -\frac{1451836748576538293163705}{33554432} \\
 E_{15} &= +\frac{127561682802713500067360049}{67108864} & E_{16} &= -\frac{191385927852560927887828084605}{2147483648} \\
 E_{17} &= +\frac{19080610783320698048964226601511}{4294967296} & E_{18} &= -\frac{4031194983593309788607032686292335}{1717986918} \\
 E_{19} &= +\frac{449820604540765836160529697491458635}{34359738368} & E_{20} &= -\frac{211491057584560795425148309663914344715}{274877906944}
 \end{aligned}$$

I calcoli precedenti possono essere eseguiti facilmente con un qualunque programma di manipolazione algebrica. Ad esempio un programma, piuttosto inefficiente, in Mathematica può essere quello riportato di seguito.

```

norder = 60; kshift = 3; jshift = 3;
maxordinestampato = 20;
A =
Table[0,{k,1,norder + 2 + kshift},{j,1,2*norder+3+jshift}];
ene = Table[0,{k,1,norder}];
Do[A[[k+kshift,jshift]] = 1,{k,0,norder}];
Do[
(
A[[k+kshift,j+jshift]] = 1/(4*j)*(
(2 j + 2) (2 j + 1) A[[k + kshift, j + 1 + jshift]] -
2 A[[k + kshift - 1, j + jshift - 2]] +
Sum[ene[[s]] * A[[k-s+kshift, j + jshift]],{s,1,k-1}]];
ene[[k]] = - 2 * A[[k + kshift, 1 + jshift]] -
Sum[ene[[s]],{s,1,k-1}],
{k,1,norder},{j,2*k,1,-1}]
Do[Print["Ek", " = ", InputForm[ene[[k]]/2]],{k,1,norder}]

```

Come si vede dalla figura 10.9 il comportamento asintotico è del tipo

$$E_n \sim n!$$

questo indica una non convergenza della serie perturbativa e pone il problema del significato della stessa. Nel prossimo paragrafo analizzeremo questo punto.

## 10.K Divergenze nella serie perturbativa.

In questo paragrafo discuteremo in modo quanto più possibile elementare le ragioni della divergenza della serie perturbativa ed il significato della serie stessa<sup>13</sup>. Prenderemo come esempio concreto il caso dell'oscillatore anarmonico, analizzato nel paragrafo precedente. Alcune delle considerazioni che seguono fanno uso del concetto di tunneling e del calcolo della probabilità di attraversamento di una barriera di potenziale: il lettore può trovare una discussione di questi argomenti nel capitolo dedicato allo sviluppo semiclassico.

Cominciamo presentando un argomento dovuto a F.Dyson che, benchè non completamente rigoroso, coglie bene il motivo delle divergenze.

### Argomento di Dyson

Supponiamo di voler calcolare l'energia dello stato fondamentale per il sistema

$$H = \frac{1}{2} p^2 + \frac{1}{2} x^2 + g x^4 \quad (10.440)$$

L'operatore  $H$  non ha patologie particolari, è un operatore autoaggiunto, l'energia è limitata inferiormente ed il valore corrispondente allo stato fondamentale,  $E(g)$ , è facilmente calcolabile numericamente per ogni valore della costante  $g$ <sup>14</sup>.

L'espansione perturbativa consiste nello sviluppo in serie di potenze

$$E(g) = E_0 + \sum_{n=1} E_n g^n \quad (10.441)$$

Se tronchiamo l'espansione (10.441) ad un ordine finito, questa dà un'approssimazione molto buona del risultato  $E(g)$ , in un senso che specificheremo meglio in seguito, cionon-dimeno la serie (10.441) è divergente, abbiamo visto nel paragrafo precedente che  $E_n \sim n!$ .

<sup>13</sup>Notiamo che la divergenza delle procedure perturbative di calcolo non è una patologia della Meccanica Quantistica: lo stesso problema si presenta in Meccanica Classica ed è stato ampiamente discusso da Poincarè.

<sup>14</sup>In uno dei prossimi capitoli presenteremo dei metodi estremamente efficienti per tale calcolo numerico.

L'evidenza numerica del paragrafo precedente può essere anche dimostrata analiticamente. Questo significa che la serie (10.441) *non è analitica* in  $g = 0$ .

L'argomento di Dyson per spiegare questa non analiticità è il seguente. Supponiamo che la serie sia analitica, con un certo raggio di convergenza  $R$ , allora per  $|g| < R$  dovrebbe riprodurre il valore dell'energia dello stato fondamentale; ma per  $g < 0$  l'Hamiltoniana *non è limitata inferiormente*, cioè lo stato fondamentale non esiste, quindi la serie non può essere analitica.

L'argomento può essere raffinato per fornire una spiegazione "dinamica" del fenomeno. Per  $g < 0$  il potenziale  $V(x) = x^2/2 + gx^4$  ha la forma riportata in fig.10.10 Una particel-

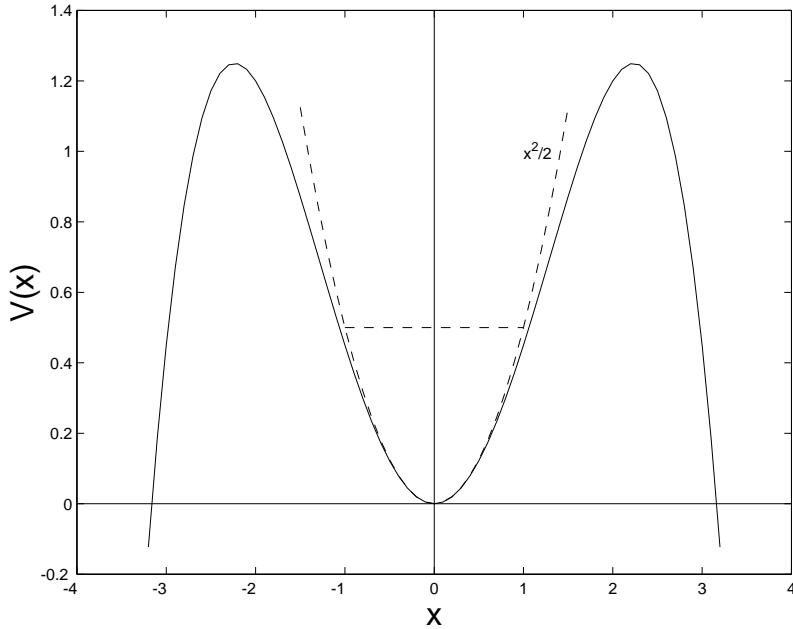


Figura 10.10:  $V(x)$  per  $g = -0.05$ . Per comodità è riportato il potenziale imperturbato  $x^2/2$  ed il valore dell'energia per lo stato fondamentale dell'oscillatore armonico.

la nello stato fondamentale imperturbato può passare attraverso la barriera di potenziale illustrata in figura, lo stato è, quindi, metastabile. Questa proprietà non è chiaramente ottenibile a nessun ordine perturbativo, essendo ordine per ordine uno stato descritto da una funzione in  $L^2$ . Quindi questo effetto tunnel, responsabile della metastabilità degli stati, deve essere all'origine della non analiticità della funzione  $E(g)$ .

### 10.K.1 Il problema dei domini.

Dal punto di vista matematico la ragione della mancanza di analiticità può essere capita nel modo seguente. Consideriamo una Hamiltoniana imperturbata  $H_0$ . A questa è associato un dominio  $D(H_0)$ , sottinsieme di  $L^2$ , costituito da tutte le funzioni per cui appunto  $H_0$  è autoaggiunta. Ad esempio per funzioni di questo dominio

$$\int dx |\psi(x)|^2 x^2 < \infty$$

esiste cioè il valor medio dell'energia potenziale. Consideriamo in particolare una funzione che si comporti come  $\psi_0 \sim 1/x^2$  all'infinito. Per questa si ha

$$\int dx |\psi_0(x)|^2 x^2 < \infty \quad \int dx |\psi_0(x)|^2 x^4 \sim \int dx \frac{1}{x^4} \cdot x^4 \rightarrow \infty$$

Quindi  $\psi_0$  non appartiene al dominio di  $H(g)$ , essendo il valor medio dell'energia su questo stato infinito. In altre parole esistono stati perfettamente legittimi dal punto di vista di  $H_0$  per cui la perturbazione è infinitamente grande, quindi per nessun valore di  $g$  l'operatore  $gx^4$  può essere considerato come una piccola perturbazione a  $H_0$ .

L'argomento può essere formalizzato in un teorema, il teorema di Kato-Rellich:

**Teorema.** Sia  $H(g)$  una famiglia di operatori, con  $g \in S \subset \mathbb{C}$ . Se valgono le seguenti ipotesi

- a)  $D(H(g))$ , il dominio di  $H(g)$  è indipendente da  $g$ .
- b)  $\forall \psi \in D(H(g))$ ,  $\langle \psi | H(g) | \psi \rangle$  è una funzione analitica di  $g$  in  $S$ .

**allora**

$\forall g_0 \in S$  e per ogni autovalore  $E(g_0)$ , isolato non degenere di  $H(g_0)$  esiste un intorno  $V_{g_0}$  tale che  $H(g)$  ha un solo autovalore  $E(g)$  in un intorno di  $E(g_0)$ . La funzione  $E(g)$  è analitica nell'intorno di  $V_{g_0}$  ed esiste una funzione  $\psi_g$  analitica in  $g$  tale che

$$H(g)\psi_g = E(g)\psi_g$$

Inoltre la serie di Taylor di  $E(g)$  coincide con l'usuale serie perturbativa per  $H(g)$ .

In altre parole se valgono le ipotesi a),b) del teorema la situazione è perfettamente sotto controllo, la serie perturbativa dà il risultato esatto.

Una condizione *sufficiente* per la validità delle ipotesi è data dal criterio di Kato:

**Teorema.** Se esitono due numeri  $a, b$  tali che per ogni  $\psi \in D(H_0)$ ,  $\psi D(V)$ , valga la disuguaglianza in norma

$$\|V\psi\| \leq a\|H_0\psi\| + b\|\psi\|$$

allora valgono le ipotesi a),b) del teorema precedente.

Come abbiamo visto nel caso dell'oscillatore anarmonico il dominio di  $H$  è strettamente contenuto nel dominio di  $H_0$  quindi cade l'ipotesi a) del teorema di Kato-Rellich e la serie perturbativa non è analitica.

È chiaro dall'enunciato del teorema che gli autovalori  $E(g)$  per l'oscillatore anarmonico sono sviluppabili in serie intorno a qualunque valore positivo di  $g$  ma non intorno a  $g = 0$ . In altre parole man mano che ci si avvicina all'origine il dominio di analiticità  $V_g$  a cui si riferisce il teorema decresce, fino ad annullarsi in  $g = 0$ .

Nel caso dell'oscillatore armonico molte delle proprietà di analiticità degli autovalori possono essere studiate sfruttando un semplice argomento di scala, dovuto a K.Symanzik. Consideriamo la trasformazione di scala

$$U(\lambda) = \lambda^{1/2}\psi(\lambda x) \quad (10.442)$$

È immediato verificare che la trasformazione (10.442) è una trasformazione unitaria e che per un'Hamiltoniana del tipo

$$H(\alpha, g) = \frac{1}{2}p^2 + \frac{1}{2}\alpha x^2 + gx^4$$

si ha

$$U(\lambda)H(\alpha, g)U(\lambda^{-1}) = \lambda^{-2}H(\alpha\lambda^4, g\lambda^6) \quad (10.443)$$

Poichè gli autovalori restano immutati per una trasformazione unitaria, segue, ponendo  $\lambda = g^{-1/6}$

$$E_n(1, g) = g^{1/3}E_n(g^{-2/3}, 1) \quad (10.444)$$

Dalla (10.444) si può dedurre che il punto  $g = 0$  deve avere una singolarità di tipo "radice cubica", inoltre utilizzando il criterio di Kato, è possibile dimostrare che la serie di "strong coupling"

$$E_n(g) = \sum_k a_k g^{1-2k/3}$$

è convergente ed in particolare che il comportamento asintotico degli autovalori è

$$E_n(g) \xrightarrow[g \rightarrow \infty]{} g^{1/3}$$

Si può dimostrare che la superficie di Riemann relativa alla funzione  $E(g)$  ha tre fogli con una biforcazione a  $g = 0$ , come suggerito dalla (10.444). In particolare si può dimostrare (Loeffl e Martin) che nel primo foglio, corrispondente a  $|\arg(g)| < \pi$ , la funzione  $E(g)$  è analitica.

Per lo studio dettagliato di questi aspetti rimandiamo alla letteratura citata nelle referenze.

### 10.K.2 Serie asintotiche.

Abbiamo finora illustrato vari motivi per cui la serie perturbativa non è convergente ma ancora non abbiamo una risposta al problema fondamentale: cosa ha a che vedere la serie perturbativa con la soluzione esatta?

La risposta è simile, ancora una volta, all'analogia questione in Meccanica Classica: la serie perturbativa, per l'oscillatore anarmonico e casi simili, non è convergente ma è *asintotica*.

#### Definizioni.

Consideriamo un dominio  $D$  del piano complesso della forma

$$D : \quad |\arg z| \leq \frac{\alpha}{2} \quad |z| \leq R \quad (10.445)$$

ed una funzione analitica in  $D$ , cioè nell'interno del dominio. La serie  $\sum f_k z^k$  si dice *asintotica* alla funzione  $f(z)$  in  $D$  se è divergente e

$$|f(z) - \sum_{k=0}^N f_k z^k| \leq C_{N+1} |z|^{N+1} \quad \forall N \quad (10.446)$$

In pratica la (10.446) asserisce che una serie è asintotica se comunque si sceglie  $N$  è possibile trovare un intorno dell'origine abbastanza piccolo in modo che la differenza fra il valore della funzione e la somma parziale  $N$ -esima della serie sia  $\mathcal{O}(z^{N+1})$ .

Il punto caratteristico delle serie asintotiche è che la loro somma può essere stimata solo con un ordine finito di approssimazione. Infatti la serie è divergente, quindi i coefficienti  $C_N$  nella (10.446) crescono rapidamente. Fissata una certa precisione  $\varepsilon$  se  $|z|$  è abbastanza piccolo per i primi ordini si ha che lo scarto  $C_N |z|^N$  è minore di  $\varepsilon$  ma al crescere di  $N$ , comunque piccolo sia  $|z|$  lo scarto supererà  $\varepsilon$ . Consideriamo come esempio concreto una forma che comparirà nel seguito  $C_k \sim AB^{-k} k!$ . Al variare di  $k$ , per grandi valori di  $k$ , il minimo scarto si trova minimizzando l'espressione  $\delta(k) = B^{-k} k! z^k$ . Utilizzando lo sviluppo

$$k! \sim k^k e^{-k} \sqrt{2\pi k}$$

si ha

$$\log(\delta) \sim k \log(k) - k + \log\left(\frac{B}{z}\right)$$

che ha un estremo in  $\bar{k} = B/z$  e  $\delta(\bar{k}) \sim \exp(-B/z)$ : per piccoli  $z$ , andare oltre l'ordine  $\bar{k}$  peggiora l'approssimazione.

In mancanza di informazioni aggiuntive la serie asintotica non determina univocamente la funzione  $f(z)$ . Consideriamo infatti la funzione  $g(z) = \exp(-a/z)$ . L'espansione di Taylor di questa funzione attorno all'origine è identicamente nulla perché

$$\left. \frac{d^n}{dz^n} g(z) \right|_{z=0} = 0$$

quindi  $f(z)$  e  $f(z) + g(z)$  hanno la stessa serie asintotica.

Un risultato importante si ha se il dominio di analiticità della funzione  $f(z)$  è abbastanza ampio: una conseguenza di un teorema di Watson sulle funzioni analitiche asserisce che:

**Teorema.** Se la funzione  $f(z)$  è analitica in un dominio  $|\arg z| \leq \alpha/2$  con  $\alpha > \pi$ , cioè in una zona più estesa del semipiano destro di  $\mathbb{C}$ , allora la serie asintotica determina univocamente la funzione, esiste cioè un'unica  $f(z)$  che ha come serie asintotica  $\sum_k f_k z^k$ .

Nel caso di problemi semplici di Meccanica Quantistica, come l'oscillatore anarmonico, la situazione è esattamente quella configurata da questo teorema:

- Gli autovalori  $E(g)$  sono funzioni analitiche nel piano complesso  $g$  tagliato lungo l'asse negativo.
- La serie perturbativa standard, detta serie di Raleigh-Schrödinger, è una serie asintotica.

La dimostrazione del secondo punto è abbastanza agevole e si riconduce essenzialmente ad un conteggio dei termini possibili nello sviluppo perturbativo, la dimostrazione del primo punto è più delicata, ne daremo una ragione intuitiva nel capitolo dedicato all'espansione semiclassica.

In situazioni più complicate, come sistemi a infiniti gradi di libertà, solo in pochi casi si hanno informazioni così dettagliate.

Quindi la situazione è la seguente: la serie perturbativa, benchè divergente, individua univocamente la soluzione esatta del problema. Resta un aspetto "pratico": è possibile avere una stima numerica della soluzione conoscendo i coefficienti perturbativi? O, in altre parole, come si fa a ricostruire la funzione  $E(g)$  a partire dalla serie perturbativa? Esistono diverse tecniche adatte allo scopo.

### Trasformata di Borel.

Nelle ipotesi del teorema precedente si dimostra che è possibile definire una serie convergente:

$$B_f = \sum_k \frac{f_k}{k!} z^k \quad (10.447)$$

detta *trasformata di Borel* della funzione  $f$ . Come appare dalla (10.447) i coefficienti della serie sono depressi per un fattore  $k!$  rispetto alla serie originale. La trasformazione (10.447) è invertibile

$$f(z) = \int_0^\infty e^{-t} B(zt) dt \quad (10.448)$$

Sostituendo la (10.447) nella (10.448) si riottiene in effetti la serie asintotica di partenza.

Un caso particolarmente importante è quello in cui

$$f_k \sim C k^b (-A)^{-k} k! \quad A > 0 \quad (10.449)$$

La serie asintotica è a segni alterni, esattamente come nel caso dell'oscillatore anarmonico. La trasformata di Borel ha la forma

$$B_f = C \sum_k k^b \left( -\frac{z}{A} \right)^k$$

questa funzione ha una singolarità per  $z = -A < 0$ . La posizione della singolarità implica che l'integrale (10.448) è finito. Se la serie non fosse stata a segni alterni la singolarità sarebbe comparsa sull'asse positivo e la serie non sarebbe stata Borel-sommabile.

Una possibilità quindi è di calcolare i primi coefficienti perturbativi, diciamo  $N$ . Costruire in modo approssimato, troncando la serie all' $N$ -esimo ordine, la funzione  $B(z)$  tramite la (10.447), fare l'estensione analitica di  $B(z)$  e con questa calcolare la funzione  $f(z)$ , tramite la (10.449).

### Approssimanti di Padè.

Un metodo standard per ricostruire una funzione analitica è quello di approssimarla tramite rapporti di polinomi, cioè con funzioni razionali. Si chiama approssimante  $P^{[N,M]}$  il rapporto fra un polinomio di grado  $N$  ed uno di grado  $M$ . Limitiamoci per semplicità agli approssimanti diagonali,  $P^{[N,N]}$ . Per fissare questo approssimante occorre assegnare il valore dei  $2N+1$  coefficienti dei polinomi. Se la serie parte dall'ordine  $g$ , cioè l'ordine zero è noto, i coefficienti sono  $2N$ . Considerando l'espansione perturbativa all'ordine  $2N$  ed uguagliando i relativi sviluppi di Taylor di  $P^{[N,N]}$  questi coefficienti possono essere fissati.

Ad esempio nel programma in Mathematica fornito nel capitolo precedente per il calcolo dei coefficienti perturbativi dello stato fondamentale, basta aggiungere le righe:

```
ene = 1/2 ene;
f[z_]:= Sum[ene[[i]]*z^i/i!,{i,1,norder}]
<< Calculus`Pade`;
hBP[t_]:=Evaluate[Pade[f[t],{t,0,norder/2,norder/2}]];
somma[z_]:= 1/5*(1/2 + 1/z*NIntegrate[Exp[-u/z]*h[u]
, {u,0,Infinity}])
```

La prima istruzione è dovuta al fatto che il programma calcolava il doppio dell'energia. Possiamo confrontare il risultato con quello “esatto” che ricaveremo risolvendo numericamente l'equazione differenziale in un prossimo capitolo. Dalla tabella 10.8 si vede un buon accordo, con 100 termini perturbativi si ha una discrepanza di circa  $3 \cdot 10^{-10}$ .

Ordine perturbativo	Padé	Risommazione perturbativa
20	[10,10]	0.244 712 561 179
40	[20,20]	0.244 910 058 398
60	[30,30]	0.244 917 070 948
80	[40,40]	0.244 917 393 021
100	[50,50]	0.244 917 406 958
Risultato “esatto”		0.244 917 407 212

Tabella 10.8: Risommazione della serie perturbativa per l'oscillatore anarmonico, è riportato il valore di  $E_0/5$  per  $g = 5$ .

Riassumendo quanto visto finora:

- Per sistemi stabili, tipo l'oscillatore anarmonico, gli autovalori  $E(g)$  sono funzioni analitiche nel piano complesso con un taglio lungo l'asse negativo.
- In questi casi la determinazione della serie asintotica determina univocamente la funzione  $E(g)$ .

In questo paragrafo vedremo come si mettono assieme le varie informazioni, come si calcolano i valori asintotici dei coefficienti perturbativi e verificheremo il tipo di singolarità presente nella trasformata di Borel delle funzioni  $E(g)$ .

### 10.K.3 Relazioni di dispersione.

Consideriamo una funzione analitica nel piano complesso  $\mathbb{C}$  tagliato lungo l'asse negativo. Possiamo applicare il teorema di Cauchy al cammino indicato in figura 10.11

$$f(z) = \frac{1}{2\pi i} \oint_C dz' \frac{f(z')}{z' - z} \quad (10.450)$$

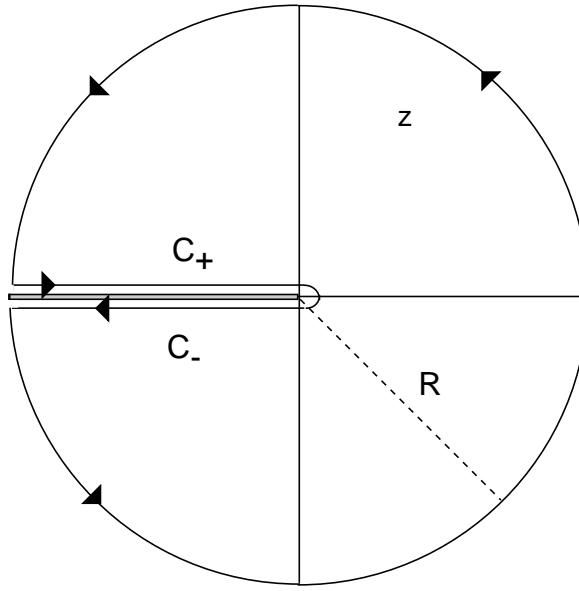


Figura 10.11: Integrale di Cauchy.

L'integrale lungo il cerchio di raggio  $R$  tende a zero, per  $R \rightarrow \infty$ , assumendo che la funzione all'infinito si annulli abbastanza rapidamente. Se schiacciamo i cammini  $C_+, C_-$  sull'asse negativo, le due determinazioni della funzione sono, per  $\varepsilon \rightarrow 0$

$$f(x + i\varepsilon) \quad \text{su } C_+ \quad \quad f(x - i\varepsilon) \quad \text{su } C_- \quad \quad x \in [-\infty, 0]$$

L'integrale (10.450) si scrive perciò

$$f(z) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^0 dx \frac{f(x + i\varepsilon) - f(x - i\varepsilon)}{x' - z} \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^0 dx \frac{\text{Im}f(x)}{x - z} \quad (10.451)$$

Una relazione come la (10.451) si chiama *relazione di dispersione*. La funzione è determinata dalla sua discontinuità sul taglio. Supponiamo ora di considerare la serie asintotica

$$f = \sum_k f_k z^k$$

Sviluppando la serie geometrica nella (10.451) otteniamo

$$f_k = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^0 dx \frac{\text{Im}f(x)}{x^{k+1}} \quad (10.452)$$

Quindi dalla conoscenza della discontinuità è possibile calcolare i valori dei coefficienti perturbativi. Un punto rilevante è che per  $k \rightarrow \infty$  l'integrale (10.452) deve avere il contributo dominante per piccoli valori di  $x$ , e quindi ottenibili se si conosce il comportamento a piccoli  $x$  della teoria.

Supponiamo ad esempio che  $\text{Im}f(z) \sim z^{-b} e^{a/z}$ . Si ha

$$\begin{aligned} f_k &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^0 dx \frac{x^{-b} e^{a/x}}{x^{k+1}} = \frac{1}{2\pi} (-1)^{k+b} \int_0^\infty e^{-at} t^{b+k-1} dt = \\ &= \frac{1}{2\pi} \Gamma(k+b)(-a)^{-b-k} \end{aligned} \quad (10.453)$$

quindi un andamento come  $k!$  dei coefficienti.

Applicando le relazioni precedenti alla funzione  $E(g)$  otteniamo

$$E_k = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^0 dx \frac{\text{Im}E(x)}{x^{k+1}} \quad (10.454)$$

Questa relazione è esattamente in linea con l'argomento intuitivo di Dyson. Consideriamo infatti per  $g < 0$  un sistema tipo l'oscillatore anarmónico. Si è già visto che in questo regime gli stati devono essere metastabili. Come discuteremo molto più dettagliatamente in seguito, per uno stato metastabile  $E(g)$  ha una parte immaginaria, negativa. Scriviamo infatti

$$E(g) = E_R - i \frac{\Gamma}{2}$$

L'evoluzione temporale dello stato è del tipo

$$\psi \sim e^{-iEt} = e^{-iE_R t} e^{-\Gamma t/2} \quad |\psi|^2 \sim e^{-\Gamma t}$$

quindi  $\Gamma$  rappresenta la probabilità di decadimento per unità di tempo. Viceversa calcolando  $\Gamma$  possiamo conoscere  $\text{Im}E(g)$ .

### Esempio analitico.

Per illustrare i vari punti visti finora consideriamo la funzione

$$F(g) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{x^2}{2} - gx^4} \quad (10.455)$$

Questa funzione è evidentemente singolare per  $g$  reale e negativo. Notiamo che  $F(g)$  è una funzione perfettamente definita per  $g \geq 0$ . Se sviluppiamo in serie attorno al punto  $g = 0$

$$F(g) = \sum_k F_k g^k = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{k!} e^{-\frac{x^2}{2}} (-x^4)^k$$

L'integrale può essere svolto analiticamente, è una funzione  $\Gamma$ , ma è più istruttivo stimarlo col metodo del punto sella per grandi valori di  $k$ .

Ricordiamo l'idea del metodo applicata a integrali di questo tipo. Se si deve calcolare l'integrale di  $\exp(-f(x))$  si trova il punto stazionario,  $x_0$  per cui  $f'(x_0) = 0$ , sviluppando fino al second'ordine

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int e^{-f(x)} \sim e^{-f(x_0)} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int e^{-\frac{1}{2} f''(x_0)(x-x_0)^2} = \frac{1}{\sqrt{f''(x_0)}} e^{-f(x_0)} \quad (10.456)$$

Nel caso in esame  $f(x) = \frac{x^2}{2} - 4k \log(x)$ , i punti sella sono  $x_0 = \pm\sqrt{4k}$  ed usando lo sviluppo di Stirling per il fattoriale si trova

$$f_k \sim (-1)^k 16^k k! \quad (10.457)$$

Stimiamo ora la parte immaginaria di  $F(g)$  per  $g < 0$ , sempre col metodo del punto sella. In questo caso la parte esponenziale dell'integrale è

$$f(x) = \frac{x^2}{2} + |g|x^4$$

Il punto sella non banale è in  $x_0 = \pm 1/\sqrt{-4|g|}$ . Per questo valore

$$f(x_0) = \frac{1}{16g} \quad f''(x_0) = 1 + 12|g|x_0^2 = -2 < 0$$

Quindi

$$\text{Im}F(g) \sim e^{-1/16|g|} = e^{1/16g}$$

Usando la (10.453) si riottiene il risultato (10.457).

### Applicazione all'oscillatore anarmonico.

Applichiamo la teoria esposta nei precedenti paragrafi al caso dell'oscillatore anarmonico. Per valori piccoli e negativi di  $g$  l'Hamiltoniana (usiamo  $m = 1, \omega = 1$ ) è:

$$H = \frac{p^2}{2} + \frac{1}{x^2} - |g|x^4 \quad (10.458)$$

è instabile, vedi fig.10.10. Il calcolo della probabilità di attraversamento della barriera sarà trattato nello studio dell'approssimazione semiclassica, il risultato, a meno di un fattore, è

$$\Gamma \propto \exp -2 \int_a^b \sqrt{2m|E - V(x)|} dx \quad (10.459)$$

dove  $a, b$  sono gli zeri della funzione  $E - V(x)$ ,  $V(x)$  è il potenziale. L'integrale è calcolato nella zona classicamente inaccessibile,  $E < V(x)$ .

Per piccoli valori di  $|g|$  "l'area" sottesa dalla barriera è grande quindi  $\Gamma$  è una quantità molto piccola. In prima approssimazione possiamo allora considerare  $E$  come il valore imperturbato dell'energia, che nello stato fondamentale per il nostro problema vale  $1/2$ . Il primo punto di inversione,  $a$ , corrisponde al punto di inversione classico,  $x \sim 1$ . Il secondo zero della funzione si trova a distanze  $x^2 \sim 1/|g|$ . In questa regione il termine  $E$  è trascurabile ed approssimativamente

$$|E - V(x)| \sim \frac{x^2}{2} - |g|x^4 = |g|x^2\left(\frac{1}{2|g|} - x^2\right)$$

Ai fini dell'integrale perciò

$$a \sim 0 \quad b = \sqrt{\frac{1}{2g}} \quad (10.460)$$

Quindi

$$-\log(\Gamma) \sim 2\sqrt{2} \int_0^{1/\sqrt{2g}} dx x \sqrt{\frac{1}{2|g|} - x^2} = \frac{1}{|g|} \int_0^1 dy \sqrt{1 - y^2} = \frac{1}{3|g|}$$

e

$$\Gamma \sim e^{-\frac{1}{3|g|}} = e^{\frac{1}{3g}} \quad \text{Im}E(g) \sim e^{\frac{1}{3g}} \quad (10.461)$$

Ricordando la (10.453) si ha immediatamente<sup>15</sup>

$$E_k \sim (-3)^k k! \quad (10.462)$$

Quindi effettivamente la serie è a segni alterni ed è divergente, ma asintotica e Borel sommabile. Per avere una predizione quantitativa sui coefficienti occorre determinare il fattore pre-esponenziale nella (10.461). Usando sempre l'approssimazione semiclassica un calcolo piuttosto lungo, vedi ref.[6], fornisce

$$\text{Im}E(g) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{e^{1/3g}}{\sqrt{-g}} (1 + \mathcal{O}(g)) \quad g \rightarrow 0^- \quad (10.463)$$

e da questo risultato, utilizzando le relazioni di dispersione

$$E_k = (-1)^{k+1} \left( \frac{6}{\pi^3} \right)^{1/2} 3^k \Gamma(k + \frac{1}{2}) \left[ 1 + \mathcal{O}(\frac{1}{k}) \right] \quad (10.464)$$

Nella figura seguente sono riportati rispettivamente i valori dei coefficienti  $E_k$  come calcolati nel paragrafo 10.J e la stima asintotica (10.464), l'altra figura riporta la differenza. Come si vede l'accordo è eccellente:

<sup>15</sup>Per essere pignoli la relazione di dispersione va scritta per  $[E(g) - E(0)]/g$  per avere una buona convergenza all'infinito, ma la sostanza non cambia.

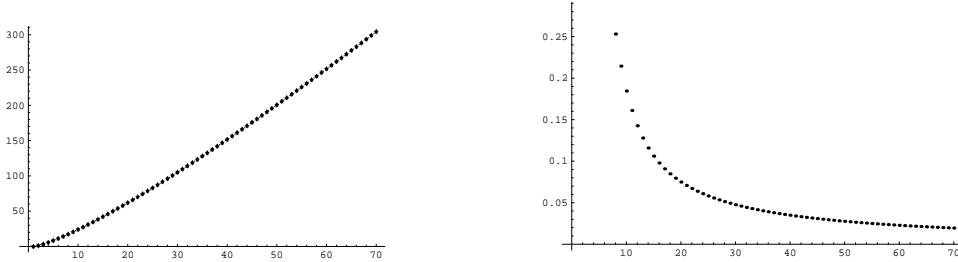


Figura 10.12: Coefficienti  $E_k$  analitici e asintotici sovrapposti. Nella seconda figura è riportata la differenza  $E_k^{(as)} - E_k$ .

### Risommazione di Borel.

Il comportamento (10.462) o (10.464) dei coefficienti perturbativi implica che la trasformata di Borel della serie ha una singolarità, approssimativamente, in  $z = -1/3$ , quindi correttamente sull'asse negativo. La conoscenza della posizione, approssimata, della singolarità della trasformata di Borel permette di provare altri metodi di continuazione analitica, in alternativa o in concomitanza con gli approssimanti di Padé. L'idea schematicamente è la seguente:

- 1) La definizione di trasformata di Borel permette la conoscenza del suo sviluppo in serie

$$E(z) = \sum_k E_k z^k \Rightarrow B(z) = \sum_k C_k z^k \quad C_k = \frac{1}{k!} E_k \quad (10.465)$$

Se la singolarità della serie di  $B$  è in  $z = -a$  la convergenza della serie in  $B_k$  ha raggio  $|z| = a$ . Per effettuare l'antitrasformata occorre conoscere  $B(z)$  su tutto l'asse reale positivo, col metodo di Padé si effettua estensione analitica della serie troncata, cioè calcolata fino ad un dato ordine, tramite funzioni meromorfe. Un'altra possibilità è di effettuare una trasformazione conforme del piano complesso che manda il piano tagliato lungo l'asse negativo nel cerchio unitario, ad esempio:

$$z = \frac{4au}{(1-u)^2} \quad (10.466)$$

- 2) Sostituendo la (10.466) nella (10.465) si ottiene uno sviluppo in serie di  $B$  in funzione di  $u$ :

$$B(z(u)) = \sum_k B_k u^k \quad (10.467)$$

al solito considerato troncato all'ordine  $N$  del calcolo perturbativo che stiamo considerando. Assumendo, cosa che faremo, che i coefficienti  $B_k$  così ottenuti non crescano troppo velocemente con  $k$ , la serie (10.467) converge nel cerchio unitario, che ricordiamo è l'immagine della supposta zona di analiticità nel piano  $z$ .

- 3) A questo punto possiamo applicare la trasformata inversa di Borel usando, per scrivere  $z$  l'inversa della trasformazione (10.466):

$$u = u(z) = \frac{\sqrt{z+a} - \sqrt{a}}{\sqrt{z+a} + \sqrt{a}} \quad (10.468)$$

e l'antitrasformata è

$$E(z) = \int_0^\infty e^{-t} B(u(zt)) dt \quad (10.469)$$

Questo metodo funziona bene per  $g$  piccolo, può essere migliorato, ad esempio nel punto 2) possiamo effettuare un'estensione di Padé della serie ottenuta. Rimandiamo alla letteratura per l'analisi della ragione di convergenza della serie e del miglioramento del metodo.

Riportiamo a titolo di esempio l'applicazione all'oscillatore anarmonico, per un valore non piccolo di  $g$ ,  $g = 5$  nella tabella 10.9 ed i risultati analoghi per  $g = 1$  nella tabella 10.10. Ripetiamo che il metodo si può raffinare, comunque l'accordo con il risultato esatto è soddisfacente. Nella versione qui proposta il metodo sviluppa delle instabilità per ordini molto alti a  $g = 5$ .

In fondo al paragrafo viene riportato il programma in Mathematica che implementa il calcolo.

Ordine	Padé	Risomm.	Borel[cf]	Padé + Borel[cf]
20	[10,10]	0.244 712 561 179	0.241 570 249 478	0.244 907 856 917
40	[20,20]	0.244 910 058 398	0.243 676 850 222	0.244 917 158 641
60	[30,30]	0.244 917 070 948	0.241 985 604 061	0.244 917 406 784
80	[40,40]	0.244 917 393 021	0.242 962 107 516	0.244 917 498 892
	“esatto”	0.244 917 407 212		

Tabella 10.9: Risommazione della serie perturbativa per l'oscillatore anarmonico, è riportato il valore di  $E_0/5$  per  $g = 5$ .

Ordine	Padé	Risomm.	Borel[cf]	Padé + Borel[cf]
20	[10,10]	0.160 753 948 765	0.160 746 830 927	0.160 754 120 530
40	[20,20]	0.160 754 129 626	0.160 754 083 952	0.160 754 130 149
60	[30,30]	0.160 754 130 244	0.160 754 123 486	0.160 754 130 248
80	[40,40]	0.160 754 130 247	0.160 754 130 027	0.160 754 130 903
	“esatto”	0.160 754 130 247		

Tabella 10.10: Risommazione della serie perturbativa per l'oscillatore anarmonico, è riportato il valore di  $E_0/5$  per  $g = 1$ .

■ Calcolo di E\_k per il potenziale  $x^2 / 2 + g x^4$

```

gValue = 1; (* per la stampa *)

norder = 80; kshift = 3; jshift = 3;
maxordinestampato = 20;
A = Table[0, {k, 1, norder + 2 + kshift}, {j, 1, 2 * norder + 3 + jshift}];
ene = Table[0, {k, 1, norder}];
Do[A[[k + kshift, jshift]] = 1, {k, 0, norder}];
Do[
(
A[[k + kshift, j + jshift]] = 1 / (4 * j) * (
(2 j + 2) (2 j + 1) A[[k + kshift, j + 1 + jshift]] -
2 A[[k + kshift - 1, j + jshift - 2]] +
Sum[ene[[s]] * A[[k - s + kshift, j + jshift]], {s, 1, k - 1}]);
ene[[k]] = -2 * A[[k + kshift, 1 + jshift]] - Sum[ene[[s]], {s, 1, k - 1}],
{k, 1, norder}, {j, 2 * k, 1, -1}];

```

■ Risommazione della serie con Borel-Pade'

```

ene = 1 / 2 * ene; (* i coeff. sono 2*E *)
f[z_] := Sum[ene[[i]] * z^i / i!, {i, 1, norder}]; (* Serie di Borel troncata *)
<< Calculus`Pade`;
hBP[t_] := Evaluate[Pade[f[t], {t, 0, norder/2, norder/2}]];
somma[z_] := 1 / 5 * (0.5 + 1 / z * NIntegrate[Exp[-u / z] * hBP[u], {u, 0, Infinity}]);
(* Energia *)

```

■ Trasformazione di Borel e rappresentazione conforme

```

a = 1 / 3; (* -a = posizione prima sing. della trasf. di Borel *)
(* Calcolo dell'estensione analitica via mapping conforme *)
trasfdiretta = {z → 4 * a * u / (1 - u)^2};
serieB[u_] := Evaluate[Normal[Series[(f[z] // trasfdiretta), {u, 0, norder}]]];
trasfinversa = {u → (Sqrt[t + a] - Sqrt[a]) / (Sqrt[t + a] + Sqrt[a])};
fB[t_] := serieB[u] // . trasfinversa

cftBorel[z_] := 1 / 5 * (0.5 + 1 / z * NIntegrate[Exp[-t / z] * fB[t], {t, 0, Infinity}]);
(* ant. Borel *)

hBpcft[u_] := Evaluate[Pade[serieB[u], {u, 0, norder/2, norder/2}]];
(* Pade + Borel *)

fBpade[t_] := hBpcft[u] // . trasfinversa;
cftBorelpade[z_] :=
1 / 5 * (0.5 + 1 / z * NIntegrate[Exp[-t / z] * fBpade[t], {t, 0, Infinity}])

Print["Pade = ", somma[gValue], " conform. =",
cftBorel[gValue], " Pad-Bor = ", cftBorelpade[gValue]]

```

Figura 10.13: Programma in Mathematica per la risommazione della serie perturbativa.

# Bibliografia

- [1] M. Born, P. Jordan, W. Heisenberg: *Z. Phys.* **35**, 557 (1926).
- [2] H.A. Bethe, E.E. Salpeter: *Quantum Mechanics of One-And Two-Electron Atoms*, Plenum Publishing Corporation; (1977)
- [3] H.A. Bethe, R. Jackiw: *Intermediate Quantum Mechanics*. Perseus Books, (1986)
- [4] A. Dalgarno, J.T. Lewis: *Proc. Roy. Soc. A* **233**, 70 (1955).
- [5] L.I. Schiff: *Quantum Mechanics*, McGraw-Hill Int. Ed. (1968).
- [6] C.M. Bender, T.T. Wu: *Phys. Rev. D* **7**, 1620 (1973).
- [7] A. Messiah, *Quantum Mechanics*, Ed. Dover. Cap. XIV.
- [8] L.D. Landau, E.M. Lifšits: *Meccanica Quantistica, teoria non relativistica*, Corso di Fisica Teorica, Vol.3, Ed. Riuniti.
- [9] L.D. Landau, E.M. Lifšits: *Fisica Statistica*, Corso di Fisica Teorica, Vol.5, Ed. Riuniti.
- [10] W. Pauli: *Z. Physik* **31**, (1925), 765.
- [11] R.P. Feynman, R.B. Leighton, M. Sands: *The Feynman Lectures on Physics*, Vol.3, Addison-Wesley Pub. Company.