Università degli Studi di Perugia - Corso di Laurea Triennale in Fisica

Corso di

MECCANICA QUANTISTICA

Effetto Zeeman in atomi idrogenoidi

1 Effetto Zeeman per campi magnetici generici

L' hamiltoniana imperturbata di un atomo idrogenoide è data da

$$H_0 = T + V \ , \qquad T = \frac{p^2}{2m} \ , \qquad V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \tag{1}$$

Si possono poi considerare le correzioni di struttura fine, relativistica e di spin orbita,

$$H_{\text{rel}} = -\frac{T^2}{2mc^2} \ , \qquad H_{\text{s.o.}} = \frac{Ze^2}{2m^2c^2}\frac{1}{r^3}\vec{L}\cdot\vec{S} \ ,$$

e se l' atomo è inserito in un campo magnetico uniforme e costante si deve tenere conto anche della hamiltoniana Zeeman

$$H_{\text{Zeeman}} = \frac{e}{2mc}\left(\vec{L} + g\vec{S}\right)\cdot\vec{B}$$

in modo che alla (1) si può aggiungere una perturbazione data da

$$H_p = H_{\text{rel}} + H_{\text{s.o.}} + H_{\text{Zeeman}} \tag{2}$$

Consideriamo l'elemento di matrice di H_p

$$\langle n\ell jm|H_p|n\ell' j'm'\rangle \tag{3}$$

nella base

$$|n\ell jm\rangle = \varphi_{n\ell}(r)\Psi^m_{j,\ell}(\theta,\varphi) \tag{4}$$

degli autostati dell' insieme completo di osservabili mutuamente commutanti $H_0,\ L^2,\ J^2,\ J_z$. Questi autostati sono legati a quelli della base dell' insieme $H_0,\ L^2,\ L_z,\ S_z$ da

$$\begin{cases} \Psi^m_{j=l+1/2,l} = & C_+\ Y_\ell^{m-1/2}\chi_+ + C_-\ Y_\ell^{m+1/2}\chi_- \\ \Psi^m_{j=l-1/2,l} = & -C_-\ Y_\ell^{m-1/2}\chi_+ + C_+\ Y_\ell^{m+1/2}\chi_- \end{cases} \tag{5}$$

dove

$$C_+ = \sqrt{\frac{l+\frac{1}{2}+m}{2\ell+1}} \ , \qquad C_- = \sqrt{\frac{l+\frac{1}{2}-m}{2\ell+1}}$$

sono i coefficienti di Clebsh-Gordan. L' autovalore dell' hamiltoniana imperturbata su questi autostati è

$$H_0|n\ell jm\rangle = E_n|n\ell jm\rangle \ , \qquad E_n = -\frac{mc^2(Z\alpha)^2}{2n^2}$$

L' elemento di matrice della correzione relativistica nella (3) è dato da

$$\begin{aligned}\langle n\ell jm|H_{\text{rel}}|n\ell' j'm'\rangle &= -\frac{1}{2mc^2}\langle n\ell jm|(H_0^2 - VH_0 - H_0V + V^2)|n\ell' j'm'\rangle \\ &= -\frac{1}{2mc^2}\left\{E_n^2\delta_{jj'}\delta_{\ell\ell'}\delta_{mm'} - 2E_n\langle n\ell jm|V|n\ell' j'm'\rangle + \langle n\ell jm|V^2|n\ell' j'm'\rangle\right\} = R_{n\ell}\delta_{jj'}\delta_{\ell\ell'}\delta_{mm'}\end{aligned} \tag{6}$$

dove

$$R_{n\ell} = -\frac{mc^2(Z\alpha)^4}{2n^3}\left(\frac{1}{\ell+1/2} - \frac{3}{4n}\right)$$

L' elemento di matrice della correzione di spin-orbita nella (3) è dato da

$$\begin{aligned}
\langle n\ell jm|H_{\text{spin-orbita}}|n\ell' j'm'\rangle &= \langle n\ell jm|\frac{g-1}{2mc^2}\frac{Ze^2}{r^3}\frac{1}{2}(J^2-L^2-S^2)|n\ell' j'm'\rangle \\
&= \frac{g-1}{2mc^2}\frac{Ze^2\hbar^2}{2}\left(j'(j'+1)-\ell'(\ell'+1)-\frac{3}{4}\right)\langle n\ell jm|\frac{1}{r^3}|n\ell' j'm'\rangle \\
&= \frac{g-1}{2mc^2}\frac{Ze^2\hbar^2}{2}\left(j(j+1)-\ell(\ell+1)-\frac{3}{4}\right)\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle_{n\ell}\delta_{jj'}\delta_{\ell\ell'}\delta_{mm'} \\
&= SO_{nl}\delta_{jj'}\delta_{\ell\ell'}\delta_{mm'}
\end{aligned} \tag{7}$$

dove

$$SO_{n\ell} = (g-1)\frac{mc^2(Z\alpha)^4}{2n^3}\frac{1}{2\ell+1}\begin{cases} \dfrac{1}{\ell+1} & \text{per} \quad j=\ell+1/2 \\ -\dfrac{1}{\ell} & \text{per} \quad j=\ell-1/2 \end{cases} \tag{8}$$

Sommando (6) e (7) si ottiene la struttura fine per l' atomo idrogenoide.

$$\langle n\ell jm|H_{\text{rel}} + H_{\text{spin-orbita}}|n\ell' j'm'\rangle = G_{nj}\delta_{jj'}\delta_{\ell\ell'}\delta_{mm'} \tag{9}$$

dove

$$G_{nj} = R_{n\ell} + SO_{n\ell}(g=2) = -\frac{mc^2(Z\alpha)^4}{2n^3}\left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n}\right). \tag{10}$$

L'elemento di matrice dell' hamiltoniana Zeeman in questa base è dato da

$$\begin{aligned}
\langle n\ell jm|H_{Zeeman}|n\ell' j'm'\rangle &= \frac{eB}{2mc}\langle n\ell jm|J_z + (g-1)S_z|n\ell' j'm'\rangle \\
&= \frac{eB}{2mc}\left[m\hbar\delta_{jj'}\delta_{\ell\ell'}\delta_{mm'} + (g-1)\langle n\ell jm|S_z|n\ell' j'm'\rangle\right]
\end{aligned} \tag{11}$$

Per calcolare l'elemento di matrice di S_z sugli stati della base (4), è conveniente invertire le (5)

$$\begin{cases} Y_\ell^{m-1/2}\chi_+ = & C_+\ \Psi^m_{j=l+1/2,l} - C_-\ \Psi^m_{j=l-1/2,l} \\ Y_\ell^{m+1/2}\chi_- = & C_-\ \Psi^m_{j=l+1/2,l} + C_+\ \Psi^m_{j=l-1/2,l} \end{cases} \tag{12}$$

per $|m| \leq \ell - 1/2$. Quando $m = \ell + 1/2$, $C_+ = 1,\ C_- = 0$, si ha

$$Y_\ell^\ell\chi_+ = \Psi^{\ell+1/2}_{j=l+1/2,l}$$

Quando $m = -\ell - 1/2$, $C_+ = 0,\ C_- = 1$, si ha

$$Y_\ell^{-\ell}\chi_- = \Psi^{-\ell-1/2}_{j=l+1/2,l}$$

Si può ora calcolare l' azione di S_z sugli stati della base (4)

$$\begin{aligned}
S_z \,|\, n,\ell,j=\ell+\frac{1}{2},m\,\rangle &= \frac{\hbar}{2}\varphi_{n\ell}(r)\left(C_+Y_\ell^{m-1/2}\chi_+ - C_-Y_\ell^{m+1/2}\chi_-\right)\\
&= \frac{\hbar}{2}\varphi_{n\ell}(r)\left[C_+\left(C_+\ \Psi^m_{l+1/2,l} - C_-\ \Psi^m_{l-1/2,l}\right) - C_-\left(C_-\ \Psi^m_{l+1/2,l} + C_+\ \Psi^m_{l-1/2,l}\right)\right]\\
&= \frac{\hbar}{2}\varphi_{n\ell}(r)\left[\left(C_+^2 - C_-^2\right)\Psi^m_{l+1/2,l} - 2C_+C_-\ \Psi^m_{l-1/2,l}\right]\\
&= \hbar\varphi_{n\ell}(r)\left[\frac{m}{2\ell+1}\Psi^m_{l+1/2,l} - \frac{\sqrt{(\ell+1/2)^2-m^2}}{2\ell+1}\ \Psi^m_{l-1/2,l}\right]\\
&= \hbar\left[\frac{m}{2\ell+1}\,|\, n,\ell,j=\ell+\frac{1}{2},m\,\rangle - \frac{\sqrt{(\ell+1/2)^2-m^2}}{2\ell+1}\ \,|\, n,\ell,j=\ell-\frac{1}{2},m\,\rangle\right]
\end{aligned} \tag{13}$$

$$\begin{aligned}
S_z \,|\, n,\ell,j=\ell-\frac{1}{2},m\,\rangle &= \frac{\hbar}{2}\varphi_{n\ell}(r)\left(-C_-Y_\ell^{m-1/2}\chi_+ - C_+Y_\ell^{m+1/2}\chi_-\right)\\
&= \frac{\hbar}{2}\varphi_{n\ell}(r)\left[-C_-\left(C_+\ \Psi^m_{l+1/2,l} - C_-\ \Psi^m_{l-1/2,l}\right) - C_+\left(C_-\ \Psi^m_{l+1/2,l} + C_+\ \Psi^m_{l-1/2,l}\right)\right]\\
&= \frac{\hbar}{2}\varphi_{n\ell}(r)\left[-2C_+C_-\ \Psi^m_{l+1/2,l} - \left(C_+^2 - C_-^2\right)\Psi^m_{l-1/2,l}\right]\\
&= \hbar\left[-\frac{\sqrt{(\ell+1/2)^2-m^2}}{2\ell+1}\ \,|\, n,\ell,j=\ell+\frac{1}{2},m\,\rangle - \frac{m}{2\ell+1}\,|\, n,\ell,j=\ell-\frac{1}{2},m\,\rangle\right]
\end{aligned} \tag{14}$$

Allora:

$$\begin{aligned}
&\langle\, n\ell jm\,|\, S_z\,|\, n,\ell',\ell'+\frac{1}{2},m'\,\rangle\\
&= \hbar\left[\frac{m'}{2\ell'+1}\,\langle\, n\ell jm\,|\, n,\ell',\ell'+\frac{1}{2},m'\,\rangle - \frac{\sqrt{(\ell'+1/2)^2-m'^2}}{2\ell'+1}\ \langle\, n\ell jm\,|\, n,\ell',\ell'-\frac{1}{2},m'\,\rangle\right]\\
&= \hbar\left[\frac{m}{2\ell+1}\ \delta_{j,\ell+1/2}\delta_{\ell\ell'}\delta_{mm'} - \frac{\sqrt{(\ell+1/2)^2-m^2}}{2\ell+1}\ \delta_{j,\ell-1/2}\delta_{\ell\ell'}\delta_{mm'}\right]
\end{aligned} \tag{15}$$

Analogamente:

$$\begin{aligned}
&\langle\, n\ell jm\,|\, S_z\,|\, n,\ell',\ell'-\frac{1}{2},m'\,\rangle\\
&= \hbar\left[-\frac{\sqrt{(\ell'+1/2)^2-m'^2}}{2\ell+1}\ \langle\, n\ell jm\,|\, n,\ell',\ell'+\frac{1}{2},m'\,\rangle - \frac{m'}{2\ell'+1}\ \langle\, n\ell jm\,|\, n,\ell',\ell'-\frac{1}{2},m'\,\rangle\right]\\
&= \hbar\left[-\frac{\sqrt{(\ell+1/2)^2-m^2}}{2\ell+1}\ \delta_{j,\ell+1/2}\delta_{\ell\ell'}\delta_{mm'} - \frac{m}{2\ell+1}\ \delta_{j,\ell-1/2}\delta_{\ell\ell'}\delta_{mm'}\right]
\end{aligned} \tag{16}$$

Dalla teoria delle perturbazioni per livello degenere si ha il sistema:

$$\sum_{\ell'j'm'}\left[\langle n\ell jm|H_p|n\ell'j'm'\rangle - E_n^{(1)}\ \delta_{\ell\ell'}\delta_{jj'}\delta_{mm'}\right]\alpha_{\ell'j'm'} = 0 \tag{17}$$

e l'autofunzione di ordine zero è:

$$\psi_n^{(0)} = \sum_{\ell'j'm'}\alpha^{(n)}_{\ell'j'm'}\,|\, n,\ell',j',m'\,\rangle \tag{18}$$

Poiché la matrice della perturbazione è diagonale rispetto ai numeri quantici (l, m) si ha:

$$\sum_{j'} \left[\langle n\ell m j | H_p | n\ell m j' \rangle - E_n^{(1)} \; \delta_{jj'} \right] \alpha_{j'\ell m} = 0 \tag{19}$$

Definendo (con $\mu_0 = \dfrac{e\hbar}{2mc}$)

$$C \equiv \left\langle j = \ell + \frac{1}{2} \, | H_p | \, j' = \ell + \frac{1}{2} \right\rangle = G_{n,j=\ell+\frac{1}{2}} + \mu_0 B m \, \frac{2\ell+2}{2\ell+1}$$
$$E \equiv \left\langle j = \ell + \frac{1}{2} \, | H_p | \, j' = \ell - \frac{1}{2} \right\rangle = -\mu_0 B \, \frac{\sqrt{(\ell+1/2)^2 - m'^2}}{2\ell+1}$$
$$E \equiv \left\langle j = \ell - \frac{1}{2} \, | H_p | \, j' = \ell + \frac{1}{2} \right\rangle = -\mu_0 B \, \frac{\sqrt{(\ell+1/2)^2 - m'^2}}{2\ell+1}$$
$$D \equiv \left\langle j = \ell - \frac{1}{2} \, | H_p | \, j' = \ell - \frac{1}{2} \right\rangle = G_{n,j=\ell-\frac{1}{2}} + \mu_0 B m \, \frac{2\ell}{2\ell+1}$$

dove G_{nj} è stata definita in (10), il sistema (19) diventa:

$$\begin{pmatrix} C - E_n^{(1)} & E \\ E & D - E_n^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{j=\ell+\frac{1}{2}} \\ \alpha_{j=\ell-\frac{1}{2}} \end{pmatrix} = 0 \tag{20}$$

Annullando il determinante si ha

$$E_n^{(1)^2} - (C+D) E_n^{(1)} + CD - E^2 = 0$$

da cui:

$$E_{n,\pm}^{(1)} = \frac{1}{2}(C+D) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(C-D)^2 + 4E^2} \tag{21}$$

Ora:

$$C + D = G^{(+)} + 2\mu_0 B m \; , \qquad C - D = G^{(-)} + \frac{2\mu_0 B m}{2\ell+1}$$

dove

$$G^{(\pm)} = G_{n,j=\ell+\frac{1}{2}} \pm G_{n,j=\ell-\frac{1}{2}} \qquad \left(G^{(-)} > 0 \right) \tag{22}$$

e quindi

$$(C-D)^2 + 4E^2 = G^{(-)^2} + \frac{4G^{(-)}\mu_0 B m}{2\ell+1} + \mu_0^2 B^2$$

La formula (21) è valida per $|m| \leq \ell - \dfrac{1}{2}$. Per $m = \pm\left(\ell - \dfrac{1}{2}\right)$ necessariamente $j = \ell + \dfrac{1}{2}$ e $\Psi^{\pm(\ell+\frac{1}{2})}_{j=\ell+\frac{1}{2},\ell} = Y_\ell^{\pm\ell}\chi_\pm$. Inoltre

$$S_z \, | \, n, \ell, j = \ell + \frac{1}{2}, m = \pm\left(\ell + \frac{1}{2}\right) \, \rangle = \pm\frac{\hbar}{2} \, | \, n, \ell, j = \ell + \frac{1}{2}, m = \pm\left(\ell + \frac{1}{2}\right) \, \rangle$$

Quindi:

$$\langle \, n, \ell, j = \ell + \frac{1}{2}, m = \pm\left(\ell + \frac{1}{2}\right) | \, H_p \, | \, n, \ell, j = \ell + \frac{1}{2}, m = \pm\left(\ell + \frac{1}{2}\right) \, \rangle$$
$$= C = G_{n,j=\ell+\frac{1}{2}} + m\frac{2\ell+2}{2\ell+1}\mu_0 B(\ell+1) = G_{n,j=\ell+\frac{1}{2}} \pm \mu_0 B(\ell+1) = E_n^{(1)} \; , \qquad \left(m = \pm\left(\ell + \frac{1}{2}\right)\right) \tag{23}$$

1.1 Campi Deboli

Per campi “deboli” $\mu_0 B \ll mc^2(Z\alpha)^4$:

$$\sqrt{(C-D)^2+4E^2} \simeq G^{(-)} + \frac{2\mu_0 Bm}{2\ell+1} = C-D \ ,$$

e quindi (effetto Zeeman anomalo)

$$E^{(1)}_{n,+} \simeq C = G_{n,\ell+\frac{1}{2}} + \mu_0 Bm\,\frac{2\ell+2}{2\ell+1}\ , \qquad \left(j=\ell+\frac{1}{2}\right) \tag{24}$$

$$E^{(1)}_{n,-} \simeq D = G_{n,\ell-\frac{1}{2}} + \mu_0 Bm\,\frac{2\ell}{2\ell+1}\ , \qquad \left(j=\ell-\frac{1}{2}\right) \tag{25}$$

si noti che, posto:

$$g_{j\ell} = 1 + \frac{j(j+1)-\ell(\ell+1)+3/4}{2j(j+1)} = \frac{2j+1}{2\ell+1}$$

si ha:

$$g_{j=\ell+\frac{1}{2},\ell} = \frac{2\ell+2}{2\ell+1}\ , \qquad g_{j=\ell-\frac{1}{2},\ell} = \frac{2\ell}{2\ell+1}$$

1.2 Campi Forti

Per campi “forti” $\mu_0 B \gg mc^2(Z\alpha)^4$:

$$\sqrt{(C-D)^2+4E^2} \simeq \mu_0 B + \frac{2G^{(-)}m}{2\ell+1}$$

e quindi

$$\begin{cases} E^{(1)}_{n,+} = \mu_0 B\left(m+\frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2}G^{(+)} + \frac{G^{(-)}m}{2\ell+1}\ , & \left(j=\ell+\frac{1}{2}, m\neq -\ell-\frac{1}{2}\right) \\ E^{(1)}_{n,-} = \mu_0 B\left(m-\frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2}G^{(+)} - \frac{G^{(-)}m}{2\ell+1}\ , & \begin{cases} \left(j=\ell-\frac{1}{2}\right) \\ \left(j=\ell+\frac{1}{2}, m = -\ell-\frac{1}{2}\right) \end{cases} \end{cases} \tag{26}$$

dove $G^{(\pm)}$ sono definiti in (22) e sono dati da:

$$G^{(+)} = -\frac{mc^2(Z\alpha)^4}{2n^3}\left(\frac{2\ell+1}{\ell(\ell+1)} - \frac{3}{2n}\right)\ , \qquad G^{(-)} = \frac{mc^2(Z\alpha)^4}{2n^3\ell(\ell+1)}$$

1.3 Stati s $(\ell = 0)$

Per stati s si considera, invece dell’ hamiltoniana di spin-orbita che è zero, il termine di Darwin

$$H_{\text{Darwin}} = \frac{\pi Z e^2\hbar^2}{2m^2c^2}\delta^{(3)}(\vec{r})$$

per cui la somma della correzione relativistica e di Darwin per stati s è data da

$$\begin{aligned} &\langle\, n,\ell=0,j=\frac{1}{2},m\,|\,H_{\text{rel}}+H_{\text{Darwin}}\,|\,n,\ell=0,j=\frac{1}{2},m\,\rangle \\ &= G_{n,j=\frac{1}{2}} = -\frac{mc^2(Z\alpha)^4}{2n^3}\left(1-\frac{3}{4n}\right) \end{aligned} \tag{27}$$

Per la correzione Zeeman su stati s:

$$\begin{aligned}
&\langle\, n, \ell = 0, j = \frac{1}{2}, m \,|\, H_{\text{Zeeman}} \,|\, n, \ell = 0, j = \frac{1}{2}, m \,\rangle \\
&= \frac{eB}{2mc} \langle\, n, \ell = 0, j = \frac{1}{2}, m \,|\, J_z + S_z \,|\, n, \ell = 0, j = \frac{1}{2}, m \,\rangle \\
&= \pm \mu_0 B \ , \qquad \left(m = \pm \frac{1}{2} \right)
\end{aligned} \tag{28}$$

Per stati s quindi si ha

$$E_n^{(1)} = G_{n, j = \ell + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}} \pm \mu_0 B \ , \qquad \left(m = \pm \frac{1}{2} \right)$$

che è un caso particolare ($\ell = 0$) della formula (23), valida per $m = \pm \frac{1}{2}$.

1.4 Autofunzioni imperturbate

Determiniamo ora i coefficienti $\alpha_\pm \equiv \alpha_{j = \ell \pm \frac{1}{2}}$ del sistema (20). Denotiamo con $\alpha^{(\pm)}$ le soluzioni corrispondenti a $E_{n,\pm}^{(1)}$.

1.4.1 Autofunzione corrispondente a $E_{n,+}^{(1)}$

$E_{n,+}^{(1)}$ può essere scritto così

$$\begin{aligned}
E_{n,+}^{(1)} - C = -\frac{C - D}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{(C - D)^2 + 4E^2} \equiv -F + \sqrt{F^2 + E^2} \equiv R - F \\
\left(F = \frac{C - D}{2} \right) \ , \qquad \left(R = \sqrt{F^2 + E^2} \right)
\end{aligned} \tag{29}$$

con queste definizioni le equazioni (20) per i coefficienti α diventano

$$(R - F)\alpha_+^{(+)} + |E|\alpha_-^{(+)} = 0$$

da cui

$$\frac{\alpha_+^{(+)}}{\alpha_-^{(+)}} = -\frac{|E|}{R - F} = -\sqrt{\frac{R + F}{R - F}}$$

Normalizzando:

$$\alpha_+^{(+)} = \sqrt{\frac{1 + F/R}{2}} \equiv \sqrt{\frac{1 + b}{2}} \ , \qquad \alpha_-^{(+)} = -\sqrt{\frac{1 - b}{2}} \tag{30}$$

$$F = \frac{C - D}{2} = \frac{1}{2}\left(G^{(-)} + \mu_0 B a \right) \equiv \frac{1}{2} G^{(-)} \left(1 + \xi a \right)$$

dove

$$\xi = \frac{\mu_0 B}{G^{(-)}} \ , \qquad a = \frac{2m}{2\ell + 1} \tag{31}$$

$$E^2 = \mu_0^2 B^2 \frac{(\ell + 1/2)^2 - m^2}{(2\ell + 1)^2} = \frac{1}{4}\mu_0^2 B^2 (1 - a^2) = \left(\frac{1}{2} G^{(-)} \right)^2 \xi^2 (1 - a^2)$$

$$R = \sqrt{F^2 + E^2} = \frac{1}{2} G^{(-)} \sqrt{(1 + \xi a)^2 + \xi^2 (1 - a^2)} = \frac{1}{2} G^{(-)} \sqrt{1 + 2\xi a + \xi^2}$$

$$b = \frac{F}{R} = \frac{1 + \xi a}{\sqrt{1 + 2\xi a + \xi^2}}$$

1.4.2 Autofunzione corrispondente a $E^{(1)}_{n,-}$

$E^{(1)}_{n,-}$ può essere scritto così

$$E^{(1)}_{n,-} - C = -\frac{C-D}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{(C-D)^2 + 4E^2} \equiv -F - \sqrt{F^2+E^2} \equiv -F - R$$

Le equazioni per i coefficienti α (20) diventano

$$-(R+F)\alpha^{(-)}_+ + |E|\alpha^{(-)}_- = 0$$

da cui

$$\frac{\alpha^{(-)}_+}{\alpha^{(-)}_-} = \frac{|E|}{R+F} = \sqrt{\frac{R-F}{R+F}} = \sqrt{\frac{1-b}{1+b}}$$

Normalizzando:

$$\alpha^{(-)}_+ = \sqrt{\frac{1-b}{2}}\ , \qquad \alpha^{(-)}_- = \sqrt{\frac{1+b}{2}} \tag{32}$$

2 Sommario

Riassumendo per gli autovalori abbiamo[1]:

$$E^{(1)}_{n,\pm} = \frac{1}{2}G^{(+)} + \frac{1}{2}G^{(-)}\left(2\xi m \pm \sqrt{1+2\xi a+\xi^2}\right) \tag{33}$$

e le autofunzioni corrispondenti sono

$$\begin{aligned} u_+ &= \varphi_{n\ell}(r)\left(\alpha^{(+)}_+\ \Psi^m_{\ell,j=\ell+1/2} + \alpha^{(+)}_-\Psi^m_{\ell,j=\ell-1/2}\right) \\ &= \varphi_{n\ell}(r)\left(\sqrt{\frac{1+b}{2}}\ \Psi^m_{\ell,j=\ell+1/2} - \sqrt{\frac{1-b}{2}}\ \Psi^m_{\ell,j=\ell-1/2}\right) \\ &= \frac{\varphi_{n\ell}}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}\sqrt{1+c}\ Y^{m-1/2}_\ell \\ \mp\sqrt{1-c}\ Y^{m+1/2}_\ell\end{pmatrix}\ , \qquad \text{(segno superiore se } a>b \text{ o inferiore se } a<b) \end{aligned} \tag{34}$$

$$\begin{aligned} u_- &= \varphi_{n\ell}(r)\left(\alpha^{(-)}_+\Psi^m_{\ell,j=\ell+1/2} + \alpha^{(-)}_-\Psi^m_{\ell,j=\ell-1/2}\right) \\ &= \varphi_{n\ell}(r)\left(\sqrt{\frac{1-b}{2}}\ \Psi^m_{\ell,j=\ell+1/2} + \sqrt{\frac{1+b}{2}}\ \Psi^m_{\ell,j=\ell-1/2}\right) \\ &= \frac{\varphi_{n\ell}}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}\pm\sqrt{1-c}\ Y^{m-1/2}_\ell \\ \sqrt{1+c}\ Y^{m+1/2}_\ell\end{pmatrix}\ , \qquad \text{(segno superiore se } a>b \text{ o inferiore se } a<b) \end{aligned} \tag{35}$$

dove[2]

$$\begin{aligned} &\xi = \frac{\mu_0 B}{G^{(-)}}\ , \qquad a = \frac{2m}{2\ell+1} \\ &b = \frac{1+\xi a}{\sqrt{1+2\xi a+\xi^2}}\ , \qquad c = \frac{\xi + a}{\sqrt{1+2\xi a+\xi^2}} \\ &G^{(+)} = -\frac{mc^2(Z\alpha)^4}{2n^3}\left(\frac{2\ell+1}{\ell(\ell+1)} - \frac{3}{2n}\right)\ , \qquad G^{(-)} = \frac{mc^2(Z\alpha)^4}{2n^3\ell(\ell+1)} \end{aligned} \tag{36}$$

[1] Per confrontare con Bethe e Salpeter [1], pag 211, bisogna tener conto che nella formula (46.15) $E' = E^{(1)}_n - \frac{1}{2}G^{(+)}$ e che $\Delta E = G^{(-)}$

[2] Per la derivazione del coefficiente c si veda l'appendice A.

3 Limiti

3.1 Limite per campi magnetici deboli

In questo caso $\xi \to 0$ e fino a termini del primo ordine in ξ abbiamo:

$$\sqrt{1 + 2\xi a + \xi^2} \simeq 1 + \xi a$$

$$\begin{aligned} E^{(1)}_{n,\pm} &= \frac{1}{2}G^{(+)} + \frac{1}{2}G^{(-)}\left(2\xi m \pm (1 + \xi a)\right) \\ &= \frac{1}{2}\left(G^{(+)} \pm G^{(-)}\right) + \frac{1}{2}\mu_0 B(2m \pm a) \\ &= G_{n,j=\ell\pm\frac{1}{2}} + \mu_0 Bm \times \begin{cases} \dfrac{2\ell+2}{2\ell+1}\ , & \left(j = \ell + \dfrac{1}{2}\right) \\ \dfrac{2\ell}{2\ell+1}\ , & \left(j = \ell - \dfrac{1}{2}\right) \end{cases} \end{aligned} \tag{37}$$

in accordo con (24) e (25), rispettivamente.

Inoltre si ha, a meno di termini di ordine 2 in ξ, $b = 1$; quindi

$$u_+ \simeq \varphi_{n\ell}(r)\ \Psi^m_{\ell,j=\ell+1/2}\ , \qquad u_- \simeq \varphi_{n\ell}(r)\ \Psi^m_{\ell,j=\ell-1/2}$$

cioè le funzioni di ordine zero usate per trovare l' effetto Zeeman anomalo prendendo i valori medi direttamente, come nella teoria delle perturbazioni per livello non degenere.

3.2 Limite per campi magnetici forti

In questo caso $\dfrac{1}{\xi} \equiv \epsilon \to 0$. Quindi, a meno di termini di ordine ϵ

$$\sqrt{1 + 2\xi a + \xi^2} = \xi\sqrt{1 + 2\epsilon a + \epsilon^2} \simeq \xi\,(1 + \epsilon a) = \xi + a$$

Allora

$$\begin{aligned} E^{(1)}_{n,\pm} &= \frac{1}{2}G^{(+)} + \frac{1}{2}G^{(-)}\left(2\xi m \pm (a + \xi)\right) \\ &= \frac{1}{2}G^{(+)} \pm G^{(-)}\frac{m}{2\ell+1} + \mu_0 B\left(m \pm \frac{1}{2}\right) \end{aligned} \tag{38}$$

in accordo con (26). Inoltre, a meno di termini di ordine 2 in ϵ, si ha $c = 1$ e quindi:

$$u_+ \simeq \varphi_{n\ell}(r)\ Y^{m-1/2}_\ell \chi_+\ , \qquad u_- \simeq \varphi_{n\ell}(r)\ Y^{m+1/2}_\ell \chi_-$$

Quindi, in campi forti, si potevano usare queste come autofunzioni di ordine zero e calcolare i valori medi come nella teoria delle perturbazioni per livello non degenere.

Si noti che si ha la corrispondenza

$$\left(j = \ell + \frac{1}{2}, m \neq -\ell - \frac{1}{2}\right) \Longrightarrow\ m_\ell = m - \frac{1}{2}\ ,\ m_s = \frac{1}{2}$$
$$\left(j = \ell - \frac{1}{2}, j = \ell + \frac{1}{2}, m = -\ell - \frac{1}{2}\right) \Longrightarrow\ m_\ell = m + \frac{1}{2}\ ,\ m_s = -\frac{1}{2}$$

Con questa corrispondenza e notando che:

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}G^{(+)} &= -\frac{mc^2(Z\alpha)^4}{2n^3}\left(\frac{\ell+1/2}{\ell(\ell+1)}-\frac{3}{4n}\right) = R_{n\ell}+\frac{mc^2(Z\alpha)^4}{2n^3}\left(\frac{1}{\ell+1/2}-\frac{\ell+1/2}{\ell(\ell+1)}\right)\\ &= R_{n\ell}-\frac{mc^2(Z\alpha)^4}{2n^3}\frac{1/2}{2\ell(\ell+1/2)(\ell+1)}\end{aligned}$$

e che:

$$\pm\frac{m}{2\ell+1}G^{(-)} = \pm\frac{mc^2(Z\alpha)^4}{2n^3}\frac{m}{2\ell(\ell+1/2)(\ell+1)}$$

abbiamo

$$\begin{aligned}E^{(1)}_{n,\pm} &= R_{n\ell}+\frac{mc^2(Z\alpha)^4}{2n^3}\frac{\left(\pm m-\frac{1}{2}\right)\frac{1}{2}}{\ell(\ell+1/2)(\ell+1)}+\mu_0 B\left(m\pm\frac{1}{2}\right)\\ &= R_{n\ell}+\frac{mc^2(Z\alpha)^4}{2n^3}\frac{m_\ell m_s}{\ell(\ell+1/2)(\ell+1)}+\mu_0 B\left(m_\ell+2m_s\right)\end{aligned} \tag{39}$$

che si ottiene prendendo il valore medio, con le funzioni $\varphi_{n\ell}(r)\ Y_\ell^{m_\ell}\chi_{m_s}$, della perturbazione $H_p = H_{\text{rel}} + H_{\text{s.o.}} + H_{\text{Zeeman}}$ e notando che

$$\left\langle \vec{L}\cdot\vec{S}\right\rangle_{\ell,m_\ell,m_s} = \hbar^2 m_\ell m_s\ .$$

A Derivazione del coefficiente c

Per trovare c si noti che

$$\Psi^m_{\ell,j=\ell+1/2} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}\sqrt{1+a}\ Y_\ell^{m-1/2}\\ \sqrt{1-a}\ Y_\ell^{m+1/2}\end{pmatrix}\quad,\qquad \Psi^m_{\ell,j=\ell-1/2} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}-\sqrt{1-a}\ Y_\ell^{m-1/2}\\ \sqrt{1+a}\ Y_\ell^{m+1/2}\end{pmatrix}$$

quindi

$$\begin{aligned}\sqrt{\frac{1+c}{2}} &= \sqrt{\frac{1+b}{2}}\sqrt{\frac{1+a}{2}}+\sqrt{\frac{1-b}{2}}\sqrt{\frac{1-a}{2}}\\ \mp\sqrt{\frac{1-c}{2}} &= \sqrt{\frac{1+b}{2}}\sqrt{\frac{1-a}{2}}-\sqrt{\frac{1-b}{2}}\sqrt{\frac{1+a}{2}}\end{aligned}$$

quadrando

$$\frac{1+c}{2} = \frac{1}{4}\left[(1+b)(1+a)+(1-b)(1-a)+2\sqrt{1-a^2}\sqrt{1-b^2}\right] = \frac{1}{2}\left[1+ab+\sqrt{1-a^2}\sqrt{1-b^2}\right]$$

$$\frac{1-c}{2} = \frac{1}{4}\left[(1+b)(1-a)+(1-b)(1+a)-2\sqrt{1-a^2}\sqrt{1-b^2}\right] = \frac{1}{2}\left[1-ab-\sqrt{1-a^2}\sqrt{1-b^2}\right]$$

Sommando si ottiene 1 ai due membri, sottraendo:

$$c = ab+\sqrt{1-a^2}\sqrt{1-b^2}$$

Notiamo che:

$$\sqrt{1-b^2} = \frac{\xi\sqrt{1-a^2}}{\sqrt{1+2\xi a+\xi^2}}$$

quindi

$$c = \frac{a(1+\xi a)+\xi(1-a^2)}{\sqrt{1+2\xi a+\xi^2}} = \frac{a+\xi}{\sqrt{1+2\xi a+\xi^2}}\ ,\qquad \text{c.v.d.}$$

Riferimenti bibliografici

[1] H. A. Bethe and E. E. Salpeter, *Quantum mechanics of one- and two-electron atoms.* Berlin, Springer; New York, Academic Press, 1957.