

Equazione di Schroedinger in presenza di campi magnetici

29 Maggio 2017

1 Hamiltoniana per una particella in un campo magnetico

Come (dovrebbe essere) ben noto dai corsi di Fisica Generale, nel caso si abbia una particella con carica elettrica q in un campo magnetico¹ $\mathbf{B}(\mathbf{x})$, e magari anche nel campo generato da un potenziale scalare $V(\mathbf{x})$, la Hamiltoniana del problema corrispondente si ottiene da quella “non magnetica”

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(x)$$

con la *sostituzione minimale*

$$\mathbf{p} \rightarrow \left(\mathbf{p} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right) ,$$

dove \mathbf{A} è il – o più precisamente un – *potenziale vettore* che genera il campo magnetico²:

$$\mathbf{B} = \text{rot}(\mathbf{A}) .$$

In altre parole, la Hamiltoniana che stiamo cercando sarà semplicemente

$$H = \frac{(\mathbf{p} - (q/c)\mathbf{A})^2}{2m} + V(\mathbf{x}) .$$

E’ anche (certamente) ben noto dai corsi di Fisica Generale che il potenziale vettore *non* è univocamente determinato dal campo magnetico \mathbf{B} ; in particolare l’aggiunta di un qualsiasi termine $\delta\mathbf{A}$ irrotazionale (ad esempio – in \mathbf{R}^3 – un gradiente) evidentemente non cambia il rotore di \mathbf{A} e quindi il campo magnetico \mathbf{B} :

$$\text{rot}(\mathbf{A} + \nabla\Phi) = \text{rot}(\mathbf{A}) .$$

Una tale trasformazione è un esempio di *trasformazione di gauge* e la scelta di un \mathbf{A} (per \mathbf{B} fissato) è anche indicata come la scelta di una gauge.

¹In questa dispensa indichiamo i vettori con lettere in grassetto.

²ricordiamo anche che in coordinate (cartesiane) questa formula fornisce $B_i = \epsilon_{ijk} \partial_j A_k$.

Nel seguito siamo interessati in particolare al caso in cui la particella in questione sia un *elettrone*, quindi $m = m_e$ e $q = -e$. Ancora più in particolare, saremo interessati al caso in cui l'elettrone si trovi in un atomo, quindi soggetto all'interazione Coulombiana con il nucleo (eventualmente schermata dalla distribuzione di carica degli elettroni nelle shell inferiori e complete).

Esercizio 1. Mostrare che per una opportuna scelta della funzione $\alpha(\mathbf{x})$, la trasformazione $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A} + \nabla\Phi$ accompagnata dalla trasformazione $\psi(x) \rightarrow \hat{\psi}(x) = \psi(x)e^{\alpha(x)}$ lascia invariante l'equazione di Schroedinger.

Esercizio 2. Ricordando che $\hat{\mathbf{v}} := d\hat{\mathbf{x}}/dt = [\hat{H}, \hat{\mathbf{x}}]$, calcolare il commutatore $[\hat{H}, \hat{\mathbf{x}}]$ e verificare che $m\hat{\mathbf{v}} = \hat{\mathbf{p}} - (e/c)\mathbf{A}$, cioè verificare la auto-consistenza della sostituzione minimale in meccanica quantistica.

2 Spin e campo magnetico

Una particella con spin è anche dotata di un *momento magnetico intrinseco*

$$\vec{\mu} = \frac{\mu}{s} \vec{s} ;$$

per ragioni tipografiche scriveremo anche

$$\mathbf{m} = \vec{\mu} .$$

Allora per una particella *con spin* in un campo magnetico, non è sufficiente la sostituzione minimale ma bisogna inoltre considerare l'interazione tra il suo momento magnetico intrinseco ed il campo magnetico stesso.

In altre parole, la Hamiltoniana

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x})$$

diventa ora

$$H = \frac{(\mathbf{p} - (q/c)\mathbf{A})^2}{2m} - \mathbf{m} \cdot \mathbf{B} + V(\mathbf{x}) .$$

Nell'equazione di Schroedinger corrispondente, la funzione $\Psi(x)$ va pensata come una funzione a $2s$ componenti (spinore di rango $2s$).

Notiamo che nello sviluppo del quadrato appariranno sia $\mathbf{p}\mathbf{A}$ che $\mathbf{A}\mathbf{p}$, che sono in generale diversi dato che $[\mathbf{p}, \mathbf{A}] \neq 0$. Nel caso di un campo magnetico uniforme, è però sempre possibile scegliere

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{B} \wedge \mathbf{x} ,$$

e con questa scelta, e più in generale se $\text{div}(\mathbf{A}) = 0$, gli operatori \mathbf{p} ed \mathbf{A} commutano.

3 Particella in un campo magnetico uniforme

Per analizzare il caso di una particella “libera” (cioè non soggetta ad un potenziale scalare) ma sottoposta ad un campo magnetico uniforme \mathbf{B} , che supporremo diretto lungo l’asse z e di intensità B , è conveniente scegliere \mathbf{A} non secondo la formula fornita in precedenza, ma come

$$\mathbf{A} = (-By, 0, 0) .$$

L’Hamiltoniana si scrive allora come

$$H = \frac{1}{2m} \left[(p_1 + (e/c)yB)^2 + p_2^2 + p_3^2 \right] - \frac{\mu}{s} s_3 B .$$

Evidentemente si ha $[H, s_3] = 0$, quindi s_3 è conservata ed è una osservabile compatibile con H ; indichiamo con σ il suo autovalore. Allora l’equazione di Schroedinger si scrive come

$$\frac{1}{2m} \left[(p_1 + (e/c)yB)^2 + p_2^2 + p_3^2 \right] \psi - \frac{\mu}{s} \sigma B \psi = E \psi .$$

Inoltre H non contiene x e z , e quindi $[H, p_1] = [H, p_3] = 0$. Cerchiamo dunque una soluzione dell’equazione di Schroedinger nella forma

$$\psi = \exp \left[\frac{i}{\hbar} (p_1 x + p_3 z) \right] \chi(y)$$

Chiaramente p_x e p_z possono prendere qualsiasi valore; in altre parole il moto nelle direzioni x e z (quindi anche nella direzione del campo³) *non* è quantizzato.

Sostituendo questa forma di ψ nell’equazione di Schroedinger, otteniamo una equazione per $\chi = \chi(y)$, ossia

$$\chi'' + \frac{2m}{\hbar^2} \left[\left(E + \frac{\mu\sigma}{s} - \frac{p_3^2}{2m} \right) - \frac{1}{2} m \omega_0^2 (y - y_0)^2 \right] \chi = 0 ;$$

qui abbiamo definito

$$y_0 := -\frac{c}{e} p_x B ; \quad \omega_0 := \frac{|e|B}{mc} .$$

Con $\hat{y} = (y - y_0)$,

$$\hat{E} = E + (\mu\sigma/s) B - (p_3^2/2m) ,$$

e $\chi(y) = \hat{\chi}(\hat{y})$, l’equazione precedente si riscrive come

$$\hat{\chi}'' + \frac{2m}{\hbar^2} \left[\hat{E} - \frac{1}{2} m \omega_0^2 \hat{y}^2 \right] \hat{\chi} ,$$

³Notiamo a questo proposito che avendo $A_3 = 0$, l’impulso nella direzione del campo è l’impulso ordinario,

cioè come l'equazione di Schroedinger per un oscillatore di massa m e frequenza ω_0 . I suoi livelli \widehat{E}_n saranno quindi

$$\widehat{E}_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0 .$$

Tornando alle variabili originarie, otteniamo

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar}{mc} |e| B + \frac{p_3^2}{2m} - \frac{\mu\sigma}{s} B .$$

Nel caso di un elettrone, $\mu/s = -|e|\hbar/(mc)$, e la formula precedente diviene

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} + \sigma\right) \frac{\hbar}{mc} |e| B + \frac{p_3^2}{2m} ;$$

per il moto in un piano perpendicolare all'asse del campo magnetico – cioè con $p_3 = 0$ – l'ultimo termine è assente e l'energia è data dai livelli discreti

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} + \sigma\right) \frac{\hbar}{mc} |e| B = \left(n + \frac{1}{2} + \sigma\right) \hbar \omega_0 .$$

Questi sono anche noti come *livelli di Landau*.

Le autofunzioni corrispondenti⁴ sono

$$\chi_n(y) = \frac{1}{\sqrt{2^n a_0 \pi^{1/2} (n!)}} \exp\left[-\frac{(y - y_0)^2}{2 a_0^2}\right] H_n\left(\frac{y - y_0}{a_0}\right) ,$$

dove H_n sono i polinomi di Hermite e

$$a_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m \omega_0}} .$$

Esercizio 3. Mostrare che $x_0 = x + cp_2 eB$ ed y_0 sono quantità conservate e quindi che ognuna di esse è una osservabile compatibile con H . Discutere se sono compatibili tra di loro.

4 Momento angolare totale

Abbiamo visto in precedenza il *momento angolare orbitale* \mathbf{L} per un elettrone, e determinato che gli autovalori di \mathbf{L}^2 sono $\ell(\ell + 1)\hbar^2$ con $\ell \in \mathbf{N}$, mentre una qualsiasi componente – tradizionalmente L_3 – è una osservabile compatibile con \mathbf{L}^2 ed ha autovalori $m\hbar$ con $m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell - 1, \ell$.

Tuttavia l'elettrone ha anche un *momento angolare intrinseco* \mathbf{s} , lo *spin*. Gli operatori σ che rappresentano le diverse componenti (cartesiane) dello spin

⁴Enunciamo questo risultato senza dimostrazione.

attraverso $s_i = (1/2)\sigma_i$ sono usualmente scelti come le *matrici di Pauli*:

$$\begin{aligned}\sigma_1 &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, & \sigma_2 &= \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \\ \sigma_3 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.\end{aligned}$$

Esercizio 4. Verificare che $\sigma_i^+ = \sigma_i$, e calcolare i commutatori $[\sigma_i, \sigma_j]$ nonché gli anticommutatori $\{\sigma_i, \sigma_j\} := \sigma_i\sigma_j + \sigma_j\sigma_i$.

Il *momento angolare totale* \mathbf{J} è semplicemente la somma di questi due,

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{s}.$$

Segue dalle proprietà di commutazione delle L_i e delle s_i (si noti che $[L_i, s_j] = 0$ per qualsiasi scelta di i e j , dato che i due operatori agiscono su variabili diverse) che

$$[J_i, J_j] = \epsilon_{ijk} J_k; \quad [\mathbf{J}^2, J_i] = 0.$$

Si tratta quindi a tutti gli effetti di un momento angolare, e la discussione condotta a suo tempo su un momento angolare “generico” (in effetti, su qualsiasi set di operatori che soddisfano le relazioni di commutazione del momento angolare, cioè l’algebra di Lie di $\text{SO}(3)$ ovvero di $\text{SU}(2)$) si applica a \mathbf{J} .

In particolare da quella discussione sappiamo che gli autovalori di \mathbf{J}^2 sono $\mu^2 \hbar^2$ con

$$\mu^2 = j(j+1)$$

con j intero o semidispari; e che gli autovalori di J_3 sono $m\hbar$ con m che può prendere tutti i valori da $-j$ a $+j$ con intervalli di uno.

Evidentemente se lo spin è intero, è intero anche \mathbf{J} (cioè lo j corrispondente, e tutti i valori possibili di m); mentre se lo spin è semidispari, così sono anche \mathbf{J} , cioè lo j corrispondente, e tutti i valori possibili di m .

5 Atomo in un campo magnetico

Abbiamo in precedenza calcolato i livelli energetici dell’atomo di Idrogeno – o comunque di un atomo idrogenoide, quindi con un solo elettrone al di fuori di shell complete – senza considerare lo spin e senza considerare la possibilità che l’atomo di trovasse immerso in un campo magnetico.

L’introduzione dello spin richiede di sostituire ovunque in quei calcoli il numero quantico ℓ (momento angolare orbitale) con il numero quantico j (momento angolare totale), ed inoltre di considerare funzioni d’onda a due componenti,

$$\Psi(x) = \begin{pmatrix} \psi_+(x) \\ \psi_-(x) \end{pmatrix}.$$

Non effettueremo questi calcoli⁵, e nel seguito continueremo a trascurare lo spin; cioè a considerare atomi con spin totale zero.⁶

Scriviamo l'Hamiltoniana completa per l'atomo, o meglio per i suoi N elettroni nel campo del nucleo (qui m è la massa dell'elettrone, e l'indice a corre sugli elettroni):

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{a=1}^N \left[\mathbf{p}_a + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{x}_a) \right]^2 + (U_0 + U_1) + \frac{e\hbar}{mc} \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} ;$$

qui U rappresenta l'energia di interazione degli elettroni con il nucleo,

$$U_0 = - \sum_a \frac{eZ}{|\mathbf{x}_a|} ,$$

ed U_1 l'energia di interazione tra gli elettroni,

$$U_1 = \sum_{a \neq b} \frac{e^2}{|\mathbf{x}_b - \mathbf{x}_a|} .$$

Scriviamo ora H come

$$H = H_0 + H_1 ,$$

dove H_0 è l'hamiltoniana per $\mathbf{B} = 0$ (e che quindi abbiamo già studiato, sia pur trascurando le interazioni tra gli elettroni – cosa che faremo anche ora), e H_1 è il termine aggiunto a causa della presenza del campo magnetico:

$$H = H_0 + \left(\frac{e}{mc} \sum_a \mathbf{A}_a \cdot \mathbf{p}_a + \frac{e^2}{2mc^2} \sum_a \mathbf{A}_a^2 + \frac{e\hbar}{mc} \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} \right) .$$

Se ora scegliamo \mathbf{A} proprio come proposto, cioè nella forma

$$\mathbf{A}_a = \frac{1}{2} \mathbf{B} \wedge \mathbf{x}_a ,$$

otteniamo

$$H = H_0 + \frac{e}{2mc} \mathbf{B} \cdot \left(\sum_a \mathbf{x}_a \cdot \mathbf{p}_a \right) + \frac{e^2}{8mc^2} \sum_a (\mathbf{B} \wedge \mathbf{x}_a)^2 + \frac{e\hbar}{mc} \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} .$$

D'altra parte, $\mathbf{x}_a \cdot \mathbf{p}_a$ rappresenta il momento angolare orbitale dell'elettrone a , e la somma su tutti gli elettroni rappresenta il momento angolare totale \mathbf{L} . Possiamo quindi scrivere

$$H = H_0 + \frac{e}{2mc} \mathbf{B} \cdot (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) + \frac{e^2}{8mc^2} \sum_a (\mathbf{B} \wedge \mathbf{x}_a)^2 ;$$

⁵Lo studente interessato è invitato a considerare il testo di Landau e Lifshitz, cap.XV.

⁶Che però non possono essere idrogenoidi. Dunque stiamo in realtà considerando atomi con più elettroni (e più elettroni di valenza) ma trascurando le loro interazioni – che del resto possono essere considerate solo nell'ambito della *teoria delle perturbazioni*; questa sarà considerata in una dispensa successiva, ma non la applicheremo (nell'ambito di questo corso) al problema delle interazioni tra elettroni in un atomo.

la costante

$$\mu_B := \frac{e}{2mc}$$

è anche nota come *magnetone di Bohr*.

Trascureremo l'ultimo termine, che è quadratico in \mathbf{B} ⁷; otteniamo allora

$$H = H_0 + \mu_B \mathbf{B} \cdot (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) .$$

Infine, nel caso di un campo magnetico costante e diretto lungo l'asse z , cioè $\mathbf{B} = (0, 0, B)$, abbiamo

$$H = H_0 + \mu_B B \cdot (L_3 + 2S_3) .$$

Questo mostra che ora nel caso di spin zero ($S = 0$) ogni livello energetico si scinde in $(2\ell + 1)$ livelli, mentre per spin diverso da zero la combinatoria dei livelli richiede un minimo di attenzione. In particolare per l'elettrone (spin $1/2$) i livelli andranno da $(\ell + 1)$ a $(\ell - 1)$, sempre a salti di una unità.

Osservazione. In effetti qui abbiamo solo usato il fatto di conoscere i livelli di H_0 , che questi non dipendessero da ℓ , e con \mathbf{L}^2 ed L_3 osservabili compatibili con H e tra di loro. In altre parole, la nostra discussione – pur motivata dal caso di un atomo immerso in un campo magnetico – è più generale. \odot

Osservazione. Nel caso di B piccolo, possiamo vedere questo problema nel quadro della teoria delle perturbazioni. Allora la perturbazione ai livelli è data da

$$\delta E_n = \langle n, \ell, m | H_1 | n, \ell, m \rangle .$$

La media di L_3 è semplicemente il corrispondente autovalore, mentre considerare anche \mathbf{S} richiede una analisi più attenta (le autofunzioni di H_0 non sono anche autofunzioni di S_3 – quando abbiamo studiato quel problema non abbiamo considerato lo spin) e richiede di considerare la cosiddetta *interazione spin-orbita*, che è in realtà l'interazione tra il momento angolare orbitale e quello di spin. Non tratteremo questo argomento; lo studente interessato può come al solito consultare il testo di Landau-Lifshits, o quello di Picasso dedicato agli studenti di Fisica. \odot

Tornando al problema con $S = 0$, la scissione dei livelli a seconda del valore di L_3 (cioè dell'autovalore $m\hbar$), dunque in $2\ell + 1$ sottolivelli, è nota come *effetto Zeeman* (“normale”, per distinguerlo dal cosiddetto effetto Zeeman anomalo).

Si noti infine che questo porta ad una variazione anche delle frequenze di transizione tra diversi livelli, le quali a loro volta corrispondono alle *righe spettrali* osservate negli atomi; in questo caso però va ricordato che le transizioni tra livelli sono associate alla emissione od assorbimento di un fotone; dato che questo porta uno spin uno, si ha una *regola di selezione*: solo le transizioni tra livelli con $\delta m = 0, \pm 1$ sono possibili.

⁷In effetti bisognerebbe analizzarlo con maggior cura; risulta comunque che questo, con i campi magnetici che si possono realisticamente ottenere, è effettivamente trascurabile rispetto al termine lineare in \mathbf{B} .