

Esercizi svolti a lezione

1 Atomi a due elettroni: Berillio

Una ampolla contiene atomi di Berillio (stato fondamentale $1s^2 2s^2$) i cui atomi vengono eccitati inizialmente negli stati 3^3S_1 e 3^1S_0 , con il salto di un solo elettrone ottico. Quali transizioni si osservano nei processi di decadimento ?

1.1 risoluzione

Gli stati di energia più bassa del Be, in accoppiamento $L - S$, con un solo elettrone ottico sono

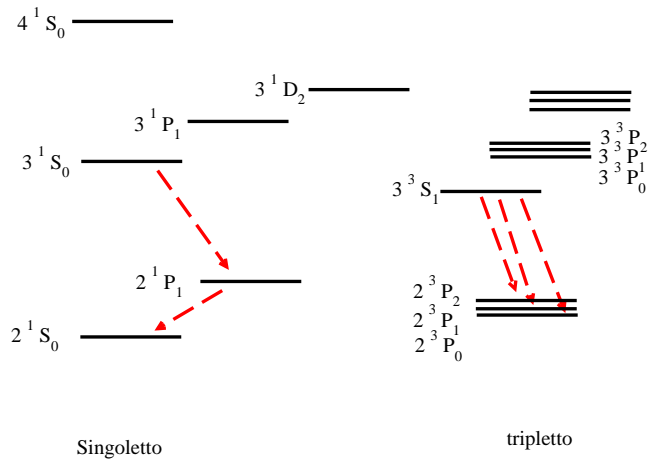
- $1s^2 2s^2 \quad ^1S_0$
- $1s^2 2s^1 2p^1 \quad ^1P_1 \quad ^3P_2 \quad ^3P_1 \quad ^3P_0$
- $1s^2 2s^1 3s^1 \quad ^1S_0 \quad ^3S_1$
- $1s^2 2s^1 3p^1 \quad ^1P_1 \quad ^3P_2 \quad ^3P_1 \quad ^3P_0$
- $1s^2 2s^1 3d^1 \quad ^1D_2 \quad ^3D_3 \quad ^3D_2 \quad ^3D_1$

Questi stati sono distribuiti in energia secondo le regole:

Stati di tripletto hanno energia più bassa di stati di singoletto (antisimmetriche nello spazio)

L'energia è una funzione crescente di $n + l$. A parità di n cresce con l

Quindi ci aspettiamo questa distribuzione di livelli



Applicando le regole di selezione $\Delta L = \pm 1$, $\Delta J = 0, \pm 1$, con la transizione $J = 0 \rightarrow J' = 0$ vietata si ottengono due transizioni possibili tra i livelli di singoletto e tre tra i livelli di tripletto.

b) Supponendo che vi sia un campo magnetico debole e costante, quali righe, nelle transizioni di cui al punto a), sono polarizzate in un piano \parallel al campo magnetico. Quali righe hanno la stessa lunghezza d'onda che si ha per $B=0$. Si ricorda che $E(3^1S_0)=54622 \text{ cm}^{-1}$, $E(3^3P_2)=58291 \text{ cm}^{-1}$.

Se applichiamo il campo magnetico, le righe polarizzate \parallel al campo corrispondono alla regola di selezione $\Delta M_J = 0$. Inoltre se $\Delta J = 0$ la transizione $M = 0 \rightarrow M' = 0$ è vietata. Quindi la transizione tra 3^1S_1 e 2^3P_1 con $M = 0$ è vietata.

2 Difetti quantici nel potassio K

Calcolare il valore del difetto quantico per i livelli s e p nell' atomo di potassio conoscendo:

a) la energia di ionizzazione $E_{ion} = 4.34 \text{ eV}$

b) la energia della transizione $E(4s \rightarrow 4p)=13015 \text{ cm}^{-1}$. (Si ricorda che $1 \text{ eV}=8065$

cm^{-1}). Si trascuri l' interazione spin-orbita.

2.1 Risoluzione

Il potassio e' un atomo alcalino, con $Z = 19$. La distribuzione degli elettroni nello stato fondamentale e' dunque descritta da $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$, perche' il livello $3d$ ha energia maggiore del livello $4s$.

Una buona approssimazione alla energia del livello $4s$ e $4p$ (stato eccitato) e' data dalla formula

$$E(4s) = -\frac{R(K)}{(n - \delta_s)^2} \quad E(4p) = -\frac{R(K)}{(n - \delta_p)^2}$$

con $n = 4$ e dove $R(K)$ e' in unita' atomiche $\frac{1}{2} \frac{\mu_K}{m}$ ed in unita' MKSA la costante di Rydberg calcolata con la massa atomica del potassio. μ_K e' la massa ridotta per il potassio ($2Km$ e' la massa nucleare del potassio (K protoni e K neutroni)). Un atomo alcalino vede dunque una struttura di livelli che, a parte la massa nucleare, e' identica a quella dell' atomo di idrogeno, ($Z=1$) in cui pero' si usa un n efficace. $E(4s)$ coincide con la energia di ionizzazione e dunque possiamo trovare δ_s . Trascurando la correzione di massa ridotta,

$$E_{ion} = \frac{1}{2} \frac{1}{(4 - \delta_s)^2} \quad \rightarrow \quad \frac{1}{\sqrt{2E_{ion}}} = 4 - \delta_s$$

In unita' atomiche $E_{ion} = 4.34/27.21 = 0.159$ (27.21 eV, $2E_{ion}(H)$, e' il fattore di conversione) e dunque

$$\delta_s = 4 - \frac{1}{\sqrt{2E_{ion}}} = 4 - 1.77 = 2.22$$

Possiamo trovare δ_p sapendo la differenza di energia tra i due livelli.

$$E(4p) - E(4s) = -\frac{1}{2(n - \delta_p)^2} + \frac{1}{2(n - \delta_s)^2}$$

La differenza di energia $E(4p) - E(4s)$ e' $13015 \text{ cm}^{-1} = 13015/8065 \text{ eV} = 1.6 \text{ eV}$ che in unita' atomiche corrisponde a $1.6/27.2114 = 0.0588$. Quindi

$$0.0588 = -\frac{1}{2(n - \delta_p)^2} + 0.159 \quad \rightarrow \quad \frac{1}{0.1} = 2(4 - \delta_p)^2$$

$$\delta_p = 4 - \sqrt{5} = 1.76$$

3 Livelli He⁺, loro popolazione termica e potere risolutivo

Un gas di atomi di He⁺ (elio ionizzato una volta), si trova in una ampolla a T= 2 * 10⁴K.

a) Quali saranno le energie delle prime tre principali righe di assorbimento in approssimazione di dipolo?

b) Indicare gli stati tra i quali avvengono le transizioni specificando per ogni stato tutti i numeri quantici.

c) Se si dispone di uno spettrometro con un potere risolutivo $E/\Delta E = 10^5$, determinare fino a quale numero quantico principale n della transizione 1S-nP è possibile risolvere il doppietto spin-orbita.

3.1 Risoluzione

L' elio ionizzato e' un sistema idrogenoide con carica $Z = 2$. Quindi i livelli energetici sono gli stessi dell' atomo di idrogeno, moltiplicati per Z^2 (nell' ipotesi di massa infinita).

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

Se vogliamo considerare anche la massa finita del nucleo,

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} \frac{\mu}{m_e} = -\frac{Z^2}{2n^2} \left(1 - \frac{m_e}{m_N}\right) = -\frac{Z^2}{2n^2} (1 - 1.37 \cdot 10^{-4}) = -\frac{Z^2}{2n^2} 0.999863$$

Nella ipotesi di massa nucleare infinita, i livelli hanno energie

$$E(n=1) = -2, \quad E(n=2) = -0.5, \quad E(n=3) = -0.22$$

Vediamo come sono popolati questi livelli. Rispetto al livello fondamentale, il livello $n=2$ ha un numero di atomi dato da

$$\frac{N_{n=2}}{N_{n=1}} = \frac{\Omega_{n=2}}{\Omega_{n=1}} e^{-\beta(E_2-E_1)}$$

La degenerazione del livello n -esimo e' $2n^2$, e $E_2 - E_1 = 1.5$ (a.u.). Per convertire k_B in a.u., ricordiamo che quando $T = 1K$

$$k_B = 8.61 \cdot 10^{-5} \text{ eV} = \frac{8.61 \cdot 10^{-5}}{27.211} = 0.316 \cdot 10^{-5} \text{ a.u.}$$

Quando $T = 2 \cdot 10^4$, $k_B T = 0.63 \cdot 10^{-1}$ e

$$\frac{N_{n=2}}{N_{n=1}} = 4e^{-\frac{1.5}{0.63 \cdot 10^{-1}}} = 4e^{-23.8} = 1.6 * 10^{-10}$$

e possiamo quindi assumere che il sistema sia essenzialmente composto da atomi nello stato fondamentale. Quindi le transizioni osservabili saranno solo quelle che partono dallo stato fondamentale e per le regole di selezione

$$1s \rightarrow np \quad n > 1$$

I livelli np sono splittati dall' interazione spin-orbita, secondo

$$\langle W_{SO} \rangle = -E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{2nl(l+1/2)(l+1)} \times \begin{cases} l & \text{for } j=l+1/2 \\ -(l+1) & \text{for } j=l-1/2 \end{cases}$$

Per $l = 1$,

$$\langle W_{SO} \rangle = -E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{2n(3/2)(2)} \times \begin{cases} 1 & \text{for } j=3/2 \\ -2 & \text{for } j=1/2 \end{cases}$$

La differenza di energia tra i due livelli $\Delta E_{SO}(n, l)$ e' dunque

$$\Delta E_{SO}(n) = -E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{2n}$$

Se il potere risolutivo dello strumento e' $E/\Delta E = 10^5$, vuol dire che

$$\frac{|\Delta E_{SO}(n)|}{|E_n - E_1|} > 10^{-5} \quad \rightarrow \quad \frac{\frac{Z^2 \alpha^2}{2n}}{1 - E_1/E_n} = \frac{\frac{Z^2 \alpha^2}{2n}}{n^2 - 1} > 10^{-5}$$

$$\frac{10^5 Z^2}{2} \alpha^2 > n(n^2 - 1)$$

Approssimando $n^2 - 1 \approx n^2$, troviamo $n < 2.2$. Questo vuol dire che e' possibile risolvere solo il doppietto SO della transizione $1s \rightarrow 2p$.

4 Spettro in assorbimento dell' atomo di idrogeno in presenza di radiazione uniforme

Supponiamo di inviare radiazione em con distribuzione spettrale uniforme (spettro bianco) compresa tra 1 e 8000 Å su una ampolla contenente idrogeno atomico a T ambiente. Quali transizioni vengono osservate in assorbimento ?. Si elenchino poi le righe spettrali allargate dalle interazioni fini che possono essere osservate in assorbimento che si possono risolvere con uno spettroscopio di potere risolutivo di

$P = 10^3$. Analogamente si discute quali transizioni elettroniche possono essere risolte con lo stesso spettroscopio.

4.1 risoluzione

A T ambiente gli atomi di idrogeno sono tutti nello stato fondamentale. Quindi in assorbimento osserveremo solo le righe

$$1s \rightarrow np \quad n > 1$$

L'energia della radiazione è $\hbar\omega = \hbar ck = \frac{hc}{\lambda}$. La quantità $hc = 1.2398 * 10^{-6} eVm = 12398 eV\text{\AA}$. Dunque la radiazione inviata ha energia compresa tra $1.549 < E < 12398$ eV o corrispondentemente (dividendo per 27.2114) $0.057 < E < 4770$ a.u. In questo intervallo di energie è compresa anche la ionizzazione dell'elettrone

$$E_{\infty} - E_{1s} = \frac{1}{2} \text{ a.u.}$$

e la transizione di più bassa energia

$$E_{2p} - E_{1s} = \frac{1}{2} - \frac{1}{8} = 0.25 \text{ a.u.}$$

Quindi, verranno osservate tutte le transizioni possibili $1s \rightarrow np \quad n > 1$.
Le interazioni fini modificano i livelli energetici secondo questa formula

$$E_{n,l,s,j} = E_n \left[1 + \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left(\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4} \right) \right]$$

La differenza di energia del doppietto nel caso $j = 3/2$ e $j = 1/2$ (possibili valori quando $l = 1$) è dunque data da

$$\begin{aligned} \Delta E_{fini}(n, l=1) &= E_n \left[\frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left(\frac{n}{1/2+1/2} - \frac{3}{4} \right) \right] - \left[\frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left(\frac{n}{3/2+1/2} - \frac{3}{4} \right) \right] = \\ &= E_n \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left[n - \frac{n}{4} \right] = E_n \frac{3}{4} \frac{(Z\alpha)^2}{n} \end{aligned}$$

Quindi per poter essere risolta

$$\frac{\Delta E_{fini}(n, l=1)}{E_n - E_1} = \frac{|E_n|}{E_n - E_1} \frac{3\alpha^2}{4n} > 10^{-3}$$

Poiche'

$$\frac{|E_n|}{E_n - E_1} = \frac{\frac{1}{2n^2}}{-\frac{1}{2n^2} - \frac{1}{2}} = \frac{1}{n^2 - 1}$$

$$\frac{1}{n^2 - 1} \frac{3\alpha^2}{4n} > 10^{-3}$$

Per quel che riguarda le transizioni $1s \rightarrow np$, potremo risolvere le transizioni fino a che

$$\frac{|\Delta E_{n+1,n}|}{|E_n|} > 10^{-3} \rightarrow \frac{-\frac{1}{2(n+1)^2} + \frac{1}{2n^2}}{\frac{1}{2} - \frac{1}{2n^2}} > 10^{-3} \rightarrow \frac{(n+1)^2 - n^2}{(n^2 - 1)(n+1)^2} > 10^{-3}$$

trascurando 1 rispetto ad n (per velocizzare i calcoli)

$$\frac{n}{2n^4} > 10^{-3} \rightarrow (n+1) > 10^{-3}n^2$$

5 Righe del sodio in campo magnetico costante

Una ampolla contenente atomi di Na a temperatura ambiente e' immersa in un campo magnetico costante ed omogeneo $B=5000$ Gauss. Si invia nella direzione parallela a B una radiazione em tra $[10000-18000] \text{ cm}^{-1}$ polarizzata circolarmente. Si osserva con uno spettroscopio di potere risolutivo $P = 10^6$ nella direzione ortogonale al campo B la radiazione emessa. Se si interpone tra l' ampolla e lo spettroscopio un filtro che lasci passare la luce polarizzata parallelamente a B, si chiede:

- trovare le energie dei livelli
- quante righe vengono osservate
- Fra quali stati sono avvenute le transizioni.

Assumere che i livelli del sodio sono descritti da $\mu(s) = 1.37$, $\mu(p) = 0.85$, $\mu(d) = 0$, $\Delta E_{3p(SO)} = 17 \text{ cm}^{-1}$, cioe'

5.1 Risoluzione (a)

$$E(3s) = \frac{R(Na)}{(3 - 1.37)^2} = 41449 \text{ cm}^{-1}, \quad E(3p) = 24493 \text{ cm}^{-1} \quad E(4p) = 11182 \text{ cm}^{-1}$$

5.2 Risoluzione (b)

A T ambiente il sodio e' nello stato fondamentale $1s^2 2s^2 2p^6 3s$ ($3s$). L'energia associata alla transizione

$$3s \rightarrow 3p = 41449 - 24493 \text{ cm}^{-1} = 16956 \text{ cm}^{-1}$$

$$3s \rightarrow 4p = 41449 - 11182 \text{ cm}^{-1} = 30267 \text{ cm}^{-1}$$

quindi l'unica transizione rilevante (data la radiazione selezionata) e' la $3s \rightarrow 3p$. La presenza del campo magnetico determina una variazione della energia dei livelli, che nella approssimazione di campi forti (rispetto alle correzioni relativistiche) e' scrivibile come

$$E_{n,l,m_l,m_s} = E_n + \mu_B \mathcal{B} (m_l + 2m_s)$$

con $-l < m_l < l$ e $m_s = \pm 1/2$.

Per campi deboli, dove domina spin-orbita rispetto al termine magnetico,

$$\Delta E_j = \mu_B \mathcal{B} m_j \left(1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \right) = \mu_B \mathcal{B} g m_j$$

dove $g \equiv \left(1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \right)$ e' chiamato fattore di Lande'.

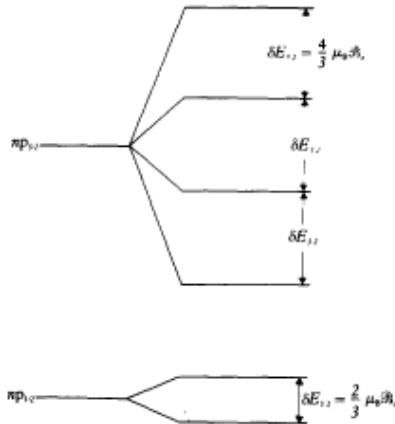
Nel nostro caso dobbiamo valutare se il contributo $\mu_B \mathcal{B}$ e' maggiore o minore dello splitting SO del livello $3p$ dato nel testo $\Delta E_{3p}(SO) = 17 \text{ cm}^{-1}$.

Convertendo da Gauss in Tesla ($1G = 100 \mu T$) e poi in cm^{-1} ,

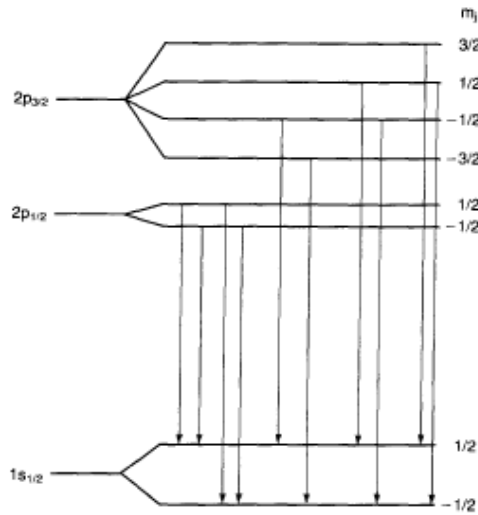
$$\mu_B B = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1} 5000 \cdot 10^{-4} T = 9.27 * 0.5 * 10^{-24} J$$

Ricordando che $1J = 6.241 \cdot 10^{18} \text{ eV}$, $\mu_B B = 9.27 * 0.5 * 6.241 \cdot 10^{-6} \text{ eV}$, e che $1\text{eV} = 8065.44 \text{ cm}^{-1}$ abbiamo $\mu_B B = 9.27 * 0.5 * 6.241 * 8065.44 * 10^{-6} \text{ cm}^{-1} = 0.23 \text{ cm}^{-1}$

Occorre dunque considerare il campo magnetico applicato ai livelli gia' splittati dalla interazione SO. Qualitativamente la situazione e' come quella indicata in figura, con 10 righe di assorbimento.



5.10 Splitting of $np_{3/2}$ and $np_{1/2}$ levels of atomic hydrogen in a weak magnetic field.



5.11 In electric dipole transitions between the $n = 2$ and $n = 1$ levels of hydrogen, in a weak magnetic field, four lines result from the $2p_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$ transitions and six lines from the $2p_{1/2} \rightarrow 1s_{1/2}$ transitions.

Per capire se siamo in grado di risolvere tutte le righe con la risoluzione strumentale esaminiamo il rapporto $\Delta E/E$. Lo splitting indotto dagli effetti magnetici e' dell' ordine di $\mu B \approx 0.23 \text{ cm}^{-1}$.

$$\frac{|\Delta E|}{|E|} = \frac{0.23}{16956} = 1.1 * 10^{-5}$$

che va confrontato con l'inverso del potere risolutivo 10^{-6} . Dunque gli allargamenti SO potranno essere risolti.

Se inviamo nella direzione parallela a B una radiazione em polarizzata circolar-

mente, questa determinerà transizioni con $\Delta m = \Delta j = \pm 1$ (transizioni σ).

Se osserviamo la luce emessa nella direzione ortogonale al campo B la radiazione emessa e di questa osserviamo solo la luce in cui il campo elettrico oscilla nella direzione z (luce polarizzata non circolarmente). Contribuiscono le transizioni π ($\Delta m = 0$). Infatti se la polarizzazione è lungo z , \mathbf{k} è nel piano xy e $\vec{\epsilon}_1 = (0, 0, -1)$ (cioè lungo z c'è campo elettrico). Invece $\vec{\epsilon}_2 = (\sin \Phi, \cos \Phi, 0)$ e dunque non c'è segnale alcuno. Con $\Delta m = 0$ abbiamo quattro transizioni (vedi disegno)

$$3p_{3/2} \rightarrow 3s_{1/2} \quad (\text{due righe con } m_j = \pm 1/2)$$

$$3p_{1/2} \rightarrow 3s_{1/2} \quad (\text{due righe con } m_j = \pm 1/2)$$

6 Elio, livelli energetici e transizioni

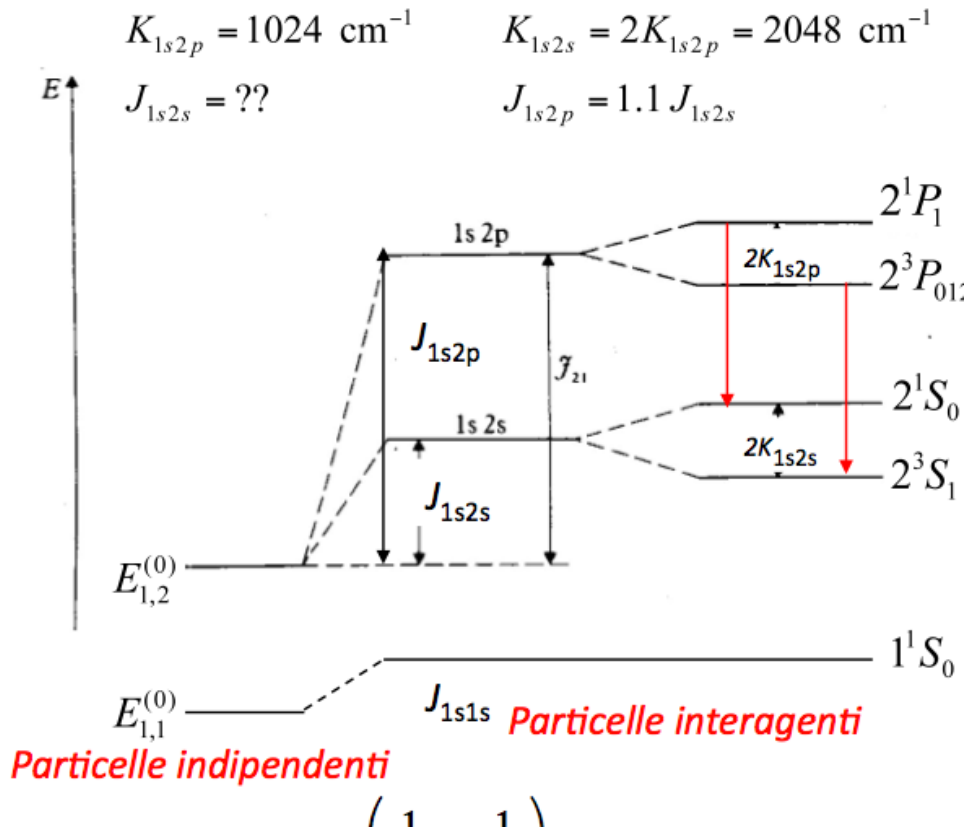
Un fascio di atomi di He a temperatura ambiente viene eccitato localmente sino allo stato $(1s)(2p)$. Se il rapporto fra gli integrali Coulombiani J dei primi due stati eccitati è pari a 1.1 (i.e. $J(1s)(2p) = 1.1J(1s)(2s)$) e quello fra gli integrali di scambio K è 2 ($K(1s)(2s) = 2K(1s)(2p)$), calcolare le energie dei livelli $2s2p$. Calcolare poi le energie delle transizioni tra le configurazioni $(1s)(2p)$ e la configurazione $(1s)(2s)$. Quante di questi livelli verranno effettivamente popolati in assorbimento (in approssimazione di dipolo e accoppiamento $L - S$)? Come si diseccita il sistema? In quanti fascetti si dividerà il fascio suddetto se durante la sua eccitazione si viene a trovare in una regione ove è presente un debole gradiente di campo magnetico B?

$$\text{Dati: } K(1s)(2p) = 1024 \text{ cm}^{-1}; J(1s)(2s) = 75655 \text{ cm}^{-1}$$

$$R = 109.737 \text{ cm}^{-1}$$

6.1 Risoluzione

Lo schema dei livelli è rappresentato in figura



Per calcolare l'energia del livello $1s2s$ usiamo la formula

$$E_{1s2s} = -Z^2 R \left(1 + \frac{1}{4} \right) + J_{1s2s} \pm K_{1s2s}$$

mentre per quella del $2s2p$ abbiamo

$$E_{1s2p} = -Z^2 R \left(1 + \frac{1}{4} \right) + J_{1s2p} \pm K_{1s2p}$$

Sostituendo i dati del problema (in cm^{-1})

$$E_{1s2s} = -5 * 109737 + 75655 \pm 2048$$

mentre per quella del $2s2p$ abbiamo

$$E_{1s2p} = -5 * 109737 + 75655 * 1.1 \pm 1024$$

Per cui $E(2^1S_0) = -470982 \text{ cm}^{-1}$ e $E(2^3S_1) = -475078 \text{ cm}^{-1}$.

Per cui $E(2^1P_1) = -464440 \text{ cm}^{-1}$ e $E(2^3P_{012}) = -466488 \text{ cm}^{-1}$.
Le possibili transizioni sono con $\Delta S = 0$ e dunque

$$2^1P_1 \rightarrow 2^1S_0 \quad 2^3P_{012} \rightarrow 2^3S_1$$

In assorbimento si osserveranno solo transizioni che partono dal livello fondamentale. Quindi solo quelle del paraelio (singoletto). Nel caso in esame solo la transizione

$$1^1S_0 \rightarrow 2^1P_1$$

Questo livello poi decadra' verso lo stato metastabile 2^1S_0 o verso lo stato fondamentale 1^1S_0 . Lo stato metastabile puo' decadere in tempi piu lunghi (10^{-4} s) a causa di transizioni con $\Delta l = 0$ permesse in approssimazione di dipolo di ordine superiore (quadrupolo elettrico o dipolo magnetico).

La presenza durante la eccitazione di un gradiente di campo magnetico permette di dividere il fascio di atomi di He in piu fasci a seconda del valore di M_J , dal momento che la forza agente sugli atomi

$$F = M_J g \mu_B \frac{\partial B}{\partial z}$$

Quindi si dividera' in tanti fasci secondo i valori possibili di M_J . Gli atomi con $M_J = 0$ non verranno deflessi.

7 Atomo di potassio (K) e suo spettro

Atomi di K ($Z=19$, $[\text{Ne}]4s$) a temperatura ambiente sono colpiti, da una radiazione e.m. con spettro di intensita' uniforme compreso fra $\nu_1 = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_2 = 2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Si chiede:

1. Quante righe si osserveranno in assorbimento e a quale energia?
2. Ad assorbimento avvenuto, quante e quali righe si osserveranno in emissione se consideriamo solo le transizioni dirette allo stato fondamentale via dipolo elettrico?
3. Nelle stesse ipotesi, ma in presenza di un campo magnetico $B=0.5 \text{ T}$, quali e quante righe si osserveranno se l'osservazione viene fatta tramite un filtro che lascia passare solo luce polarizzata lungo la direzione del campo B ? Quale sara la loro separazione in energia?

Dati: $E_{ion}=35009,78 \text{ cm}^{-1}$; $R=109737 \text{ cm}^{-1}$; doppietto $4s \rightarrow 5p$: $\nu_3=24701,44 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_4=24720,20 \text{ cm}^{-1}$. Si assuma il difetto quantico indipendente da n .

7.1 Risoluzione

Sappiamo lo stato fondamentale e la differenza di energia tra lo stato fondamentale (4S) e il (5P). Utilizzando la formula (in cm^{-1}), con $n = 5$

$$|E_{gs} - \frac{R}{(n - \delta_p)^2}| = 24710$$

Da qui troviamo $\delta_p = 1.736$. Di conseguenza (in cm^{-1})

$$E(4P) = -\frac{R}{(4 - 1.736)^2} = -21407$$

e

$$E(5P) = -\frac{R}{(5 - 1.736)^2} = -10300$$

Quindi le sole transizioni osservabili in assorbimento sono quelle che collegano lo stato fondamentale con il 4P (splittato da spin/orbita, circa 20 cm^{-1})

Un campo di 0.5 T genera una correzione all'energia dell'ordine di

$$\Delta E_M \sim \mu_B B = 0.466 \times 0.5 = 0.233 \text{ cm}^{-1}$$

quindi siamo nella situazione di Zeeman anomalo. I livelli energetici saranno modificati da

$$\Delta E = \mu_B B g_J$$

Osserveremo solo 4 righe, associate alle transizioni con $\Delta m_J = 0$.

8 Livelli atomo a due elettroni con teoria delle perturbazioni

L'energia di ionizzazione degli stati 2^1S_0 e 2^3S_1 della configurazione 1s2s di un atomo o ione a due elettroni puo' essere calcolata perturbativamente al primo ordine utilizzando la relazione (in ua)

$$E_I = \frac{1}{8}Z^2 - \frac{17}{81}Z \pm \frac{16}{729}Z$$

con Z il numero atomico.

- 1) Valutare la dipendenza da Z dell'integrale coulombiano della configurazione 1s2s
- 2) Calcolare la differenza in eV tra i livelli 1^1S_0 e 2^3S_1 del Li^+ e Be^{++}
- 3) L'approccio perturbativo tende a funzionare bene per Z grandi: quali anomalie si avrebbero se il calcolo fosse applicato allo ione H^- ?

8.1 risoluzione

In un atomo a due elettroni, lo stato imperturbato ha energia

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

Aggiungendo la perturbazione, lo stato fondamentale diventa

$$E_{1,1} = -\frac{Z^2}{2} + \frac{5}{8}Z$$

mentre i livelli eccitati (con 1 elettrone sempre nell' 1s)

$$E_{1, n_2} = -\frac{Z^2}{2} \left(1 + \frac{1}{n_2^2} \right) + J \pm K$$

con J e K dipendenti dallo stato del secondo elettrone.

Nel nostro caso, $n_2 = 2$ e dunque

$$E_{1,2} = -\frac{Z^2}{2} \left(\frac{5}{4} \right) + J_{2s} \pm K_{2s}$$

L'energia di ionizzazione (per ionizzazione di un singolo elettrone) e' data da

$$E_{ion} = E_{finale} - E_{iniziale} =$$

$$E_{ion} = -\frac{Z^2}{2} - E_{1,2} = \frac{Z^2}{8} - J_{2s} \mp K_{2s}$$

che confrontata con la formula data nel testo consente di identificare

$$J_{2s} = \frac{17}{81}Z \quad K_{2s} = \frac{16}{729}Z$$

Litio e Berillio sono rispettivamente atomi con $Z=3$ e $Z = 4$. Una volta ionizzati diventano (a parte la carica nucleare) identici all' atomo di Elio. Lo stato 1^1S_0 e' lo stato fondamentale e 2^3S_1 uno degli stati eccitati. La energia dei due stati sono dunque

$$E(1^1S_0) = -Z^2 + \frac{5}{8}Z \quad E(2^3S_1) = -\frac{Z^2}{2} \left(\frac{5}{4} \right) + J_{2s} - K_{2s} = -\frac{Z^2}{2} \left(\frac{5}{4} \right) + \frac{17}{81}Z - \frac{16}{729}Z$$

dove abbiamo scelto il segno $-$ per l'integrale di scambio, essendo il tripletto più stabile del singoletto.

Troviamo così

$$\Delta E(Z) = E(2^3S_1) - E(1^1S_0) = \frac{3}{8}Z^2 - \frac{2549}{5832}Z$$

che corrisponde a

$$\Delta E(3) = 2.06 \quad \Delta E(4) = 4.25 \text{ a.u.}$$

Per $Z = 1$ (caso H^-), $\Delta E(1) = -0.062$ a.u. e dunque avremmo che lo stato eccitato ha una energia minore dello stato fondamentale. Inoltre lo stato fondamentale $E_{1,1} = -Z^2/2 + 5Z/8$ ha energia 0.125 au e non prevede dunque uno stato legato.

9 Litio e Litio⁺

Sapendo che l'energia TOTALE del Li ($Z=3$) nello stato fondamentale $(1s)^2(2s)^1$ vale $E(\text{Li}) = 202.2$ eV, stimare il difetto quantico per gli stati s. Suggerimento: Una volta estratto un elettrone, si ha Li^+ , che a tutti gli effetti è un atomo elioide, di cui la tecnica variazionale offre una stima ragionevole della energia dello stato fondamentale.

9.1 Risoluzione

Dopo la ionizzazione, il Li si trasforma in Li^+ la cui energia è

$$E(\text{Li}^+) = -\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 \times 27.2 = 196.456 \text{ eV}$$

Quindi

$$\frac{R}{(n - \delta_s)^2} = 202.2 - 196.456 = 5.74 \text{ eV}$$

per cui

$$\left(\frac{13.6}{5.74}\right)^{\frac{1}{2}} = n - \delta_s = 1.54 \quad \rightarrow \delta_s = 0.46$$

10 Elio⁺

Calcolare i livelli energetici dell'elio ionizzato con la massima precisione possibile (struttura fine ed effetto della massa nucleare)

10.1 risoluzione

L'elio ionizzato e' un atomo idrogenoide. Dunque occorre considerare tutte le correzioni fini. I livelli energetici sono dati, senza correzioni fini, da

$$E_n = -Z^2 R(H\text{e}) \frac{1}{n^2}$$

dove, considerando che la massa del nucleo di elio e' 4 volte la massa del nucleo di idrogeno

$$R(H\text{e}) = R_\infty \frac{\mu}{m} = R_\infty \left(1 - \frac{1}{1836.15 \times 4} \right) = 0.999864 \times 109737 = 109722 \text{ cm}^{-1}$$

La somma dei tre contributi originantesi dalla struttura fine e'

$$E_{n,l,s,j} = E_n \left[1 + \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left(\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4} \right) \right]$$

11 Elio⁺ in campo magnetico (seconda parte)

Osservando la transizione 1s-2p in assorbimento in campo magnetico, vengono osservate 4 righe. Lo splitting tra coppie di righe e' dell'ordine di 0.25 cm⁻¹. Cosa si puo' dire del ruolo del campo magnetico e della polarizzazione della luce incidente? Se si fosse osservata la 1s - 2p_{1/2} e si fossero anche li' osservate 4 righe che si potrebbe concludere? Stimare il valore del campo magnetico per il quale lo splitting del livello 2p_{1/2} e' di 0.25 cm⁻¹.

11.1 risoluzione

L'effetto magnetico e' piccolo rispetto a spin-orbita e dunque siamo in Zeeman anomalo. Le righe saranno controllate dalla formula

$$\Delta E = \mu B g m_j$$

con

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$$

Le righe con $\Delta m = 0$ sono proprio 4. Quindi vuol dire che stiamo inviando radiazione polarizzata nella stessa direzione del campo magnetico.

Nel caso della transizione 1s - 2p_{1/2} sono possibili 4 righe al massimo, due con $\Delta m = 0$, una con $\Delta m = 1$ ed una con $\Delta m = -1$. Per poterle osservare tutte occorre

che la radiazione incidente non sia parallela a B (non avremmo le due righe $\Delta_m = 0$)
e che non sia polarizzata (ne circolarmente, ne linearmente)

Il livello $2J_{1/2}$ ha $g = 2/3$ e dunque lo splitting e' (sapendo che $\mu_B = 4.66 \times 10^{-5}$
 $\text{cm}^{-1}/\text{Gauss}$)

$$E_{\text{splitting}} = \mu_B g = 0.25 \quad \rightarrow \quad B = \frac{3 \times 0.25}{2\mu_B} = \frac{0.75 \times 10^5}{2 \times 4.66} = 8047 \text{ Gauss}$$