Prova Scritta di Meccanica Quantistica II

Facoltà di Scienze, M.F.N., Università degli Studi di Pisa,
9 giugno '08 (A.A. 07/08)

Tempo a disposizione: 3 ore.

Problema 1.

Un atomo di idrogeno ($H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r}$) viene perturbato da un termine di interazione,

$$H' = G\, \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}\ , \tag{1}$$

dove G è una piccola costante, $\mathbf{s}$ è l'operatore di spin.

(i) Tra

$$\mathbf{L}, \quad \mathbf{s}, \quad \mathbf{L}^2, \quad \mathbf{s}^2, \quad \mathbf{J} \quad (\mathbf{J} \equiv \mathbf{L} + \mathbf{s}), \quad \mathbf{J}^2,$$

e la parità ($\mathcal{P}$), quali sono gli operatori che commutano con l'Hamiltoniana totale, $H = H_0 + H'$?

(ii) Dimostrare che il termine H' non contribuisce, al primo ordine in G, all'energia dello stato fondamentale.

(iii)* Calcolare la correzione all'energia del primo livello eccitato ($n = 2$), al primo ordine della teoria delle perturbazioni, e determinare relativi autostati.

(iv) Dimostrare che le correzioni analoghe si annullano nel caso delle perturbazioni, $H'' = G'\, \mathbf{s} \cdot \mathbf{p}$ anziché $H' = G\, \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}$.

Suggerimento sul punto (iii): visto che ci sono otto stati non-perturbati, conviene ragionare *bene* quali elementi di matrice occorrono per determinare la correzione all'energia al primo ordine, utilizzando il risultato del punto (i), prima di lanciarsi al calcolo.

Problema 2.

La configurazione elettronica di un atomo consiste di un certo numero di elettroni in vari strati chiusi, e uno strato d (il numero quantico radiale n è irrilevante) parzialmente occupato da otto elettroni equivalenti.

(i) Costruire tutti i possibili multipletti (L, S).

(ii) Determinare quale multipletto ha l'energia più bassa, utilizzando la regola di Hund.

(iii) Determinare il termine spettrale (numeri quantici)

$$^{2S+1}L_J$$

dell'atomo nello stato fondamentale, tenendo conto delle prime correzionni relativistiche, assumendo l'accoppiamento di Russel-Saunders $(L - S)$.

(iv) Tra quali multipletti di cui al punto (i) è possibile una transizione a dipolo?

Soluzione

Problema 1.

(i)

$$\mathbf{s}^2, \quad \mathbf{J} \quad (\mathbf{J} \equiv \mathbf{L} + \mathbf{s}), \quad \mathbf{J}^2,$$

sono conservati; la parità non è conservata.

(ii) Gli elementi di matrice

$$\langle 1,0,0; s_z' | H' | 1,0,0; s_z \rangle = 0$$

per parità, perciò non c'e' la correzione al primo ordine allo stato fondamentale.

(ii) Il livello $n = 2$ non perturbato è otto volte degenere, con $\ell = 1, 0$ e con $s_z = \pm 1/2$. In questa base, visto che la parità non è conservata, gli elementi diagonali si annullano, e dobbiamo calcolare gli elementi non diagonali tra gli stati di $n = 2$. Tenendo conto del fatto che $\mathbf{J}$ si conserva, conviene costruire gli stati di (J, J_z) definiti. Inoltre, visto che la degenerazione per la direzione del momento angolare totale resta, basta considerare lo stato di $J_z = max J_z = J$ per ogni valore di J. Alla fine, basta considerare gli elementi non-diagonali tra gli stati diversi che hanno gli stessi numeri quantici, (J, J_z).

Per formare $J = \frac{3}{2}$, ℓ deve essere $ell = 1$; non ci sono elementi non nulli tra gli tale stato (per es., lo stato $(J, J_z) = (\frac{3}{2}, \frac{3}{2})$ è unico.)

Lo stato $J = \frac{1}{2}$ può essere formato sia da $\ell = 1$ che da $\ell = 0$, allora è possibile avere degli elementi non nulli tra gli stati con ℓ diversi (parità opposta). Infatti, per concretezza consideriamo lo stato $(J, J_z) = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Ce ne sono due:

$$|1\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} |2,1,1;\downarrow\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}} |2,1,0;\uparrow\rangle;$$

e

$$|2\rangle = |2,0,0;\uparrow\rangle.$$

L'elemento di matrice tra $|1\rangle$ e $|2\rangle$ è:

$$\langle 2|H'|1\rangle = G \langle 2| \frac{s_+}{2}(x - iy) + \frac{s_-}{2}(x + iy) + s_z z |1\rangle.$$

Prendendo solo i termini non nulli,

$$\langle 2|H'|1\rangle = G \left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{3}} \langle 2,0,0| x - iy |2,1,1\rangle - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{3}} \langle 2,0,0| z |2,1,0\rangle \right).$$

Ora

$$\langle 2,0,0| x - iy |2,1,1\rangle = \int dr\, r^3 R_{2,0} R_{2,1} \int d\cos\theta\, d\phi\, Y^*_{0,0} \sin\theta\, e^{-i\phi} Y_{1,1} =$$
$$= (-3\sqrt{3})(-\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}) = 3\sqrt{2}\, r_B; \tag{2}$$

$$\langle 2,0,0| z |2,1,0\rangle = \int dr\, r^3 R_{2,0} R_{2,1} \int d\cos\theta\, d\phi\, Y^*_{0,0} \cos\theta\, e^{-i\phi} Y_{1,0} =$$
$$= (-3\sqrt{3})(\frac{1}{\sqrt{3}}) = -3\, r_B; \tag{3}$$

dove nell'ultima equazione il raggio di Bohr è stato ripristinato. Racogliendo tutto, si ha

$$\langle 2|H^{'}|1\rangle = \frac{3\sqrt{3}}{2}\,G\,r_B.$$

Analogamente

$$\langle 1|H^{'}|2\rangle = \frac{3\sqrt{3}}{2}\,G\,r_B.$$

Le correzioni al primo ordine è allora

$$\Delta E = \pm\frac{3\sqrt{3}}{2}\,G\,r_B,$$

gli autostati sono due stati di $J=\frac{1}{2}$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle \pm |2\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\sqrt{\frac{2}{3}}|2,1,1;\downarrow\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}}|2,1,0;\uparrow\rangle \pm |2,0,0;\uparrow\rangle]\,.$$

Ciascun sottolivello è doppiamente degenere. Gli autostati risultano non-autostati della parità: questo spiega perché al primo ordine della perturbazione di un operatore con parità negativa c'è un effetto non nullo.

I quattro stati di $J=\frac{3}{2}$ non subiscono lo spostamento al primo ordine.

(iv)

$$\langle 2,0,0|p_i|2,1,1\rangle = \frac{m}{i\hbar}\langle 2,0,0|[x_i,H_0]|2,1,1\rangle = (E_{2,1,1}-E_{2,0,0})\langle 2,0,0|x_i|2,1,1\rangle = 0.$$

Problema 2.

(i) Conviene considerare le lacune invece degli elettroni. Avendo due lacune nello strato d ($\ell=2$), lo spin può essere o $S=1$ o $S=0$. Visto che lo stato $S=1$ è simmetrico, l'orbitale deve essere antisimmetrico; con due orbitali con $\ell=2$, possono formare $L=3$ o $L=1$.

Nel caso con $S=0$, l'orbitale è simmetrico: $L=4,2,0$.

I possibili multipletti sono:

$$(L,S) = (4,0),(2,0),(0,0),(3,1),(1,1).$$

I numeri totali degli stati sono

$$9+5+1+7\cdot 3+3\cdot 3 = 45,$$

che coincide con

$$\binom{10}{2} = 45.$$

(ii) Secondo la regola di Hunt, si ha S massimo, $S=1$, e tra loro, L massimo, perciò,

$$(L,S) = (3,1).$$

(iii) $J=4,3,2$. Visto che lo strato è occupato più della metà, il segno di A è negativo, lo stato fondamentale ha J massimo possibile, i.e., $J=4$. Perciò lo stato fondamentale è

$$^3F_4$$

(iv) Tra nessuna coppia dei multipletti è possibile una transizione a dipolo.