Compitino IV MQ

25 maggio '15 (A.A. 14/15)

Tempo a disposizione: 2 ore.

Problema 1

L'elemento Vanadio ha il numero atomico $Z = 23$.

(i) Seguendo "l'ordine di riempimento", $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, \ldots$, dei gusci, scrivere la configurazione elettronica dell'atomo di V nello stato fondamentale;

(ii) Dire quanti stati (quanti determinanti di Slater) si possono formare con gli elettroni equivalenti nello strato più esterno.

(iii) Determinare il multipletto (L,S) cui appartiene lo stato fondamentale di V.

(iv) Qual'è il multipletto (L,S) con il valore di L massimo?

(v) Tenendo conto delle interazioni spin-orbita determinare il termine spettrale dello stato fondamentale, $\{^{2S+1}L_J\}$. ($L \to S, P, D, F, G, H, I, ...,$ per $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, ...$)

Problema 2

Un atomo risponde al campo di radiazione elettromagnetica tramite le interazioni con i suoi multipoli

$$H_I = -\mathbf{d}\cdot\mathbf{E} - \mu\cdot\mathbf{B} - \frac{1}{6}Q_{ij}\,\partial_i E_j + \ldots, \tag{1}$$

dove

$$\mathbf{d} = \sum_a e\,\mathbf{r}^a\,; \qquad \mu = \sum_a \frac{e\hbar}{2mc}(\mathbf{L} + g\,\mathbf{s})^a\,, \qquad \ldots, \tag{2}$$

e

$$\mathbf{A} = A_0 \varepsilon\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - i\omega t} + c.c.\,, \qquad (\omega = kc)\,, \tag{3}$$

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = i\frac{\omega}{c}A_0\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - i\omega t} + h.c.\,; \qquad \mathbf{B} = \nabla\times\mathbf{A} = iA_0\,\mathbf{k}\times\varepsilon\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - i\omega t} + h.c.\,, \tag{4}$$

etc. Il primo termine della (1) con l'approssimazione $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \simeq 1$ è responsabile per le transizioni di dipolo (elettrico). Il secondo termine, con la stessa approssimazione, spiega transizioni di dipolo *magnetico*. Denotiamo i rate (le probabilità di transizioni nell'intervallo unitario di tempo) nei due casi genericamente con $w^{d.e.}$ e $w^{d.m.}$, rispettivamente.

(i) Qual'è il valore di g in (2)?

(ii) Stimare l'ordine di grandezza per i rates relativi

$$w^{d.m.}/w^{d.e.} \tag{5}$$

dei due tipi di transizioni, al primo ordine di perturbazione in H_I, a parità di intensità A_0 e di scarto di energia (approssimativamente) nella transizione, $E_f - E_i$.

(iii) Scrivere le regole di selezione generali per transizioni d.m. (i.e., senza specificare la direzione di $\mathbf{k}$, e limitandosi alla considerazione solo del momento angolare totale, J_i, J_f e della parità, Π_i, Π_f).

Soluzione

Problema 1.

(i)

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3\ . \tag{6}$$

(ii)

$$\binom{10}{3} = 120\ . \tag{7}$$

(iii) Lo spin deve essere nello stato di massimo spin: $S = \frac{3}{2}$. L'orbitale deve essere in uno stato totalmente antisimmetrico. Considerando lo stato di L_z massimo, l'unica possibilità è utilizzare le tre funzioni d'onda $\psi_{\ell,m} = \psi_{2,2}, \psi_{2,1}, \psi_{2,0}$, perciò $L_z = 3$. Segue che $L = 3$. Perciò per lo stato fondamentale, $(L,S) = (3, \frac{3}{2})$.

(iv) Per massimizzare L si può provare di mettere l'orbitale allo stato $L = 6$. Lo stato di L_z massimo di questo multipletto di L è $\psi_{2,2}(\mathbf{r}_1)\,\psi_{2,2}(\mathbf{r}_2)\,\psi_{2,2}(\mathbf{r}_3)$ che è totalmente simmetrico, ma visto che lo stato di tre spin $\frac{1}{2}$ non può essere totalmente antisimmetrico, $L = 6$ è escluso. Invece è facile costruire la funzione d'onda totalmente antisimmetrico se utilizziamo uno stato di $(L, L_z) = (5,5)$, per esempio,

$$\Psi = \psi_{2,2}(\mathbf{r}_1)\,\psi_{2,2}(\mathbf{r}_2)\,\psi_{2,1}(\mathbf{r}_3)\frac{\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow}{\sqrt{2}}\uparrow - antisimmetrizzazioni\ , \tag{8}$$

perciò il multipletto in questione è $(L,S) = (5, \frac{1}{2})$.

(v) Visto che è un multipletto normale, il multipletto $(L,S) = (3, \frac{3}{2})$ si divide in quattro sottolivelli di struttura fine, $J = \frac{9}{2}, \frac{7}{2}, \frac{5}{2}, \frac{3}{2}$, in ordine discendente di energia. Lo stato fondamentale di vanadio è

$$^4F_{3/2}\ , \tag{9}$$

Problema 2.

(i) $g = 2$.

(ii) Secondo la formula di Fermi,

$$w = \frac{2\pi}{\hbar}|\hat{F}_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i - \omega\hbar)\, d\Phi\ , \tag{10}$$

$w^{d.m.}/w^{d.e.}$ è perciò dato dal rapporto del quadrato dell'elemento di matrice quadrato,

$$\frac{|\langle f|\frac{\omega}{c}e\mathbf{r}\cdot\varepsilon|i\rangle|^2}{|\langle f|\mu\cdot\mathbf{k}\times\varepsilon|i\rangle|^2}\ . \tag{11}$$

dove il fattore comune di intensità è stata semplificata. Prendendo l'elemento di matrice r_i dell'ordine di grandezza di r_B, l'elemento di matrice $\mathbf{L} + g\,\mathbf{s}$ dell'ordine di grandezza di 1, si ha

$$\frac{(\frac{ke\hbar}{2mc})^2}{(\frac{e\omega r_B}{c})^2} = \frac{(\frac{\omega e\hbar}{2mc^2})^2}{(\frac{e\omega\hbar^2}{me^2c})^2} = (\frac{e^2}{2\hbar c})^2 = \frac{1}{4}\alpha^2 \sim O(10^{-4}). \tag{12}$$

(iii)

$$\Pi_f = \Pi_i\ , \qquad J_f = J_i \pm 1, J_i, \qquad (0 \to 0 \quad \text{proibito}). \tag{13}$$