

Compito Meccanica Quantistica

30 maggio 2013 (A.A. 12/13)

Problema

Un atomo in uno stato eccitato ha come configurazione elettronica dei gusci completi e due elettroni periferici, uno di tipo s e uno di tipo p , rispettivamente.

- (a) Si calcoli la degenerazione del sistema trascurando l'interazione della coppia e approssimando ad un campo centrale l'effetto dei gusci completi.
- (b) Si tenga ora conto dell'interazione elettrostatica H_{ee} fra i due elettroni: si scrivano i multipletti (L, S) possibili e si indichi il fondamentale supponendo di poter applicare la regola di Hund. Si indichi per ogni stato la degenerazione e si confronti il risultato con quello ottenuto nel punto precedente.
- (c) Si schematizzi l'interazione spin orbita nella forma

$$H_{LS} = a (\ell_1 \cdot \mathbf{s}_1 + \ell_2 \cdot \mathbf{s}_2)$$

con $a > 0$ costante. Usando l'identità

$$\ell_1 \cdot \mathbf{s}_1 + \ell_2 \cdot \mathbf{s}_2 = \frac{1}{2} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \frac{1}{2} (\ell_1 - \ell_2) \cdot (\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2) \quad (1)$$

(L, S indicano il momento angolare totale e lo spin totale) e supponendo che H_{LS} sia piccola rispetto a H_{ee} , si calcolino le separazioni dei livelli energetici al primo ordine perturbativo in H_{LS} , indicando per ciascun sottolivello il valore di J ($\mathbf{J} \equiv \mathbf{L} + \mathbf{S}$).

Suggerimento: Si dimostri (comunque si usi il fatto) che a questo ordine il secondo termine nel secondo membro della (1) non contribuisce alle correzioni energetiche.

- (d) Limitandosi ai livelli fin qui considerati si scriva la forma più generale degli elementi di matrice in questo sottospazio di

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{LS} .$$

Si calcolino gli autovalori usando la teoria delle perturbazioni al secondo ordine in β , dove

$$\beta \equiv \langle {}^3P_1 | \frac{a}{2} (\ell_1 - \ell_2) (\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2) | {}^1P_1 \rangle .$$

Si assuma ora che l'atomo di cui sopra venga sottoposto ad un campo magnetico esterno uniforme e debole.

- (e) Si scrivano i momenti giromagnetici di Landè g_J per i vari livelli, nel contesto di approssimazioni di cui al punto (c). Si ricorda che il fattore di Landè in uno stato di energia E e momento angolare J è definito da

$$\langle E, J, J_z | L_z + 2S_z | E, J, J_z \rangle = g_J J_z ;$$

$$g_J = 1 + \frac{1}{J(J+1)} \langle E, J, J_z | \mathbf{S} \cdot \mathbf{J} | E, J, J_z \rangle .$$

- (f) **Opzionale:** Discutere se e come l'approssimazione al punto (d) (i.e., tenendo conto dell'effetto di β , quindi del fatto che lo stato $|E, J, J_z\rangle$ sia una combinazione lineare non banale di multipletti differenti (L, S)) modifichi i fattori giromagnetici rispetto a quanto calcolato nel punto precedente.

Soluzione

(a) Ci sono 2 stati possibili per l'orbitale s e 6 per l'orbitale p . In totale 12 stati possibili se associamo un elettrone all'orbitale s ed uno all'orbitale p .

(b) L'interazione coulombiana $H_{ee} = e^2/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ commuta con lo spin totale e lo spin totale quindi $H = H_0 + H_{ee}$ deve diagonalizzarsi instato con LS assegnati. C'è un solo L possibile, $L = 1$ e due stati di spin, $S = 0, 1$ quindi i termini spettrali sono

$$^3P; \quad ^1P$$

Il primo dei due è il fondamentale secondo la regola di Hund. La degenerazione di ogni termine è $(2S + 1)(2L + 1)$ quindi nel caso in esame

$$\text{numero di stati} = (3) \times 3 + 1 \times 3 = 9 + 3 = 12$$

come nel conteggio precedente.

Indichiamo con E_3, E_1 ($E_3 < E_1$) le energie corrispondenti ai due termini spettrali in questa approssimazione.

(c) L'interazione H_{LS} commuta con J . Se la consideriamo come una perturbazione rispetto ad $H_0 + H_{ee}$ può risolvere la degenerazione dei termini spettrali rispetto a J . Per L, S fissati il valore di J assume i valori

$$|L - S| \leq J \leq L + S$$

e quindi si ha la separazione

$$^3P \rightarrow ^3P_0, ^3P_1, ^3P_2; \quad ^1P \rightarrow ^1P_1$$

Per $a > 0$ lo stato fondamentale è 3P_0 .

Sotto l'ipotesi $H_{ee} \gg H_{LS}$, la correzione dell'energia al primo ordine è i valori medi di H_{LS} in ciascun multipletto.

Per quanto riguarda il secondo termine della (1), gli stati di tripletto di spin sono pari per scambio di spin mentre quelli di singoletto sono dispari. D'altra parte l'operatore $(\ell_1 - \ell_2)(\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2)$ è dispari per scambio degli spin. Il valor medio dell'operatore $(\ell_1 - \ell_2)(\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2)$ è quindi nullo su entrambi i multipletti.¹ Per il calcolo della perturbazione quindi basta limitarsi al primo termine

$$H_{LS} \rightarrow \frac{a}{2} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}.$$

Usando

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{J(J + 1) - L(L + 1) - S(S + 1)}{2}$$

sugli autostati di J si ha per gli shift:

$$E[^3P_0] = E_3 - a; \quad E[^3P_1] = E_3 - \frac{a}{2}; \quad E[^3P_2] = E_3 + \frac{a}{2},$$

mentre il singoletto 1P_1 non subisce correzioni a questo ordine.

¹Non è corretto arguire per l'annullamento degli elementi non diagonali basandosi sulla parità, o per la statistica di Fermi-Dirac (scambio dei due elettroni).

(d) L'Hamiltoniana totale ed i singoli termini commutano con J . Quindi H_{LS} , in generale, può connettere solo stati con lo stesso J . La parte diagonale di H_{LS} è quella calcolata prima, tenendo conto dei possibili termini fuori diagonale

$$H = \begin{array}{ccccc} & {}^3P_0 & {}^3P_1 & {}^3P_2 & {}^1P_1 \\ \begin{array}{c} {}^3P_0 \\ {}^3P_1 \\ {}^3P_2 \\ {}^1P_1 \end{array} & \begin{array}{c} E_3 - a \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{array} & \begin{array}{c} 0 \\ E_3 - \frac{1}{2}a \\ 0 \\ \beta \end{array} & \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ E_3 + \frac{1}{2}a \\ 0 \end{array} & \begin{array}{c} 0 \\ \beta^* \\ 0 \\ E_1 \end{array} \end{array} \quad (2)$$

L'elemento di matrice β connette un singoletto con un tripletto di spin, quindi è dovuto al termine in $\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2$ dell'Hamiltoniana H_{LS}

$$\beta = \langle {}^3P_1 | \frac{a}{2}(\ell_1 - \ell_2)(\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2) | {}^1P_1 \rangle.$$

Soltanto gli stati 3P_1 e 1P_1 si mescolano. La teoria delle perturbazioni al secondo ordine dà

$$\delta E = \pm \frac{|\beta|^2}{\Delta E}, \quad \Delta E = E_1 - E_3 + \frac{a}{2}$$

e quindi

$$E[{}^3P_1] = E_3 - \frac{a}{2} + \frac{|\beta|^2}{E_3 - E_1 - a/2}; \quad E[{}^1P_1] = E_1 - \frac{|\beta|^2}{E_3 - E_1 - a/2}, \quad (3)$$

con

$$\frac{|\beta|^2}{E_3 - E_1 - a/2} < 0.$$

Lo stesso si ottiene semplicemente diagonalizzando la sottomatrice ${}^3P_1 - {}^1P_1$ di (2) e sviluppando gli autovalori in β .

Assumendo $H_{ee} \gg H_{LS}$ che implica $a \sim \beta \ll |E_1 - E_3|$, il risultato (3) può essere approssimato consistentemente con

$$E[{}^3P_1] = E_3 - \frac{a}{2} + \frac{|\beta|^2}{E_3 - E_1}; \quad E[{}^1P_1] = E_1 - \frac{|\beta|^2}{E_3 - E_1}, \quad (4)$$

N.B. Se $H_{ee} \sim H_{LS}$ invece, si deve applicare la teoria delle perturbazioni degeneri, negli stati ${}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2, {}^1P_1$. Diagonalizzando la sottomatrice in ${}^3P_1 - {}^1P_1$, si hanno gli autovalori,

$$\lambda = \frac{1}{2} [E_3 + E_1 - \frac{a}{2} \pm \sqrt{(E_3 - E_1)^2 - (E_3 - E_1)a + a^2/4 + 4\beta^2}].$$

La correzione (lo shift) all'energia è infatti *del primo ordine* in $|E_3 - E_1| \sim a \sim \beta$. Vice versa, se $|E_3 - E_1| \gg a \sim \beta$, sviluppando λ in $\frac{a}{E_3 - E_1}, \frac{\beta}{E_3 - E_1}$, si ricava il risultato (3), (4), trovato con la teoria delle perturbazioni *al secondo ordine* in β !

(e) Ricordando che per autostati di J

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{J} = \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2}$$

si ha la solita formula per i fattori di Landè

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}; \quad J > 0 \quad (5)$$

Sostituendo si ha per il tripletto ($L = S = 1$)

$$g_1 = 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}; \quad g_2 = 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$$

$$g_0 = \text{indefinito},$$

mentre per il singoletto ovviamente $g_1 = 1$ ($S = 0$).

(f) Gli autostati dell'energia per $J = 1$ sono della forma

$$|a\rangle = \cos \alpha |^3P_1\rangle + \sin \alpha |^1P_1\rangle; \quad |b\rangle = \cos \alpha |^1P_1\rangle - \sin \alpha |^3P_1\rangle$$

La teoria delle perturbazioni al primo ordine dà, per la funzione d'onda,

$$\alpha \simeq \frac{\beta}{E_3 - E_1}.$$

Per il calcolo dei fattori di Landè ricordiamo che \mathbf{S} (pari) non ha elementi di matrice fra tripletto e singoletto, quindi

$$g[a] = \cos^2 \alpha g[^3P_1] + \sin^2 \alpha g[^1P_1] = 1 + \frac{1}{2} \cos^2 \alpha \simeq \frac{3}{2} - \frac{\alpha^2}{2}$$

$$g[b] = \cos^2 \alpha g[^1P_1] + \sin^2 \alpha g[^3P_1] = 1 + \frac{1}{2} \sin^2 \alpha \simeq 1 + \frac{\alpha^2}{2}$$

Nota

Il fattore di Landé è definito da

$$\langle E, J, J_z | L_z + 2S_z | E, J, J_z \rangle = \langle E, J, J_z | J_z + S_z | E, J, J_z \rangle = g_J J_z$$

via Wigner-Eckart. Per lo stato, $L = 1$, $S = 1$ e $J = 0$, si ha

$$\langle E, J, J_z | J_z + S_z | E, J, J_z \rangle = 0, \quad J_z = 0,$$

perciò g_0 è indefinito (comunque non serve!).