

Problema 1

Un atomo di Carbonio ha $Z = 6$.

- 1) Si scriva la configurazione elettronica di energia più bassa, nella notazione $1s^a 2s^b \dots$
- 2) Si scrivano i corrispondenti termini spettrali, trascurando la struttura fine, e si individui il livello fondamentale.
- 3) Si calcoli la separazione di struttura fine, dovuta ad una interazione effettiva $A \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ individuando il livello di energia più bassa e specificando se in questo caso ci si aspetta $A > 0$ oppure $A < 0$.
- 4) L'atomo è sottoposto ad un potenziale esterno della forma

$$U(x, y, z) = K \cdot (x^2 - y^2)$$

che si suppone agire sulle variabili elettroniche, cioè la perturbazione sull'Hamiltoniana è

$$\Delta H = \sum_{i=1}^6 U(\mathbf{r}_i)$$

\mathbf{r}_i sono le coordinate dell'elettrone i -esimo.

- a) Scrivere le regole di selezione per il potenziale U
(*Suggerimento: riscrivere U in termini di $x + iy$ e $x - iy$*).
- b) Scrivere l'effetto del potenziale U sui livelli di struttura fine, supponendo che l'effetto sia piccolo rispetto alla separazione di struttura fine. Si richiede di scrivere la forma della perturbazione, lasciando indicati gli elementi di matrice sulle funzioni d'onda.

Formule utili:

$$J_+ |j, m\rangle = \sqrt{(j+m+1)(j-m)} |j, m+1\rangle; \quad J_- |j, m\rangle = \sqrt{(j+m)(j-m+1)} |j, m-1\rangle$$

Soluzione 1

1)

Configurazione: $1s^2 2s^2 2p^2$

2)

Termini spettrali: $^3P, ^1D, ^1S$. Il fondamentale è 3P (regola di Hund).

3)

I valori di J possibili sono $J = 0, 1, 2$.

$A > 0$ perchè il guscio incompleto ha meno della metà degli elettroni per la chiusura. Per il teo. di WE in una rappresentazione irriducibile il potenziale ha la forma

$$\frac{1}{2}A [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

gli ultimi due termini sono costanti nel termine spettrale, quindi gli shift si ottengono sostituendo i valori di J :

$$\Delta E_0 = 0; \quad \Delta E_1 = \frac{A}{2} 2 = A; \quad \Delta E_2 = \frac{A}{2} 6 = 3A$$

I termini di struttura fine sono

$$^3P_0; \quad ^3P_1; \quad ^3P_2;$$

4-a)

Si ha

$$U = \frac{K}{2} [(x + iy)^2 + (x - iy)^2]$$

si riconosce un tensore di rango 2, con regole di selezione su J_z

$$\Delta J_z = \pm 2$$

rispettivamente per il primo e secondo termine.

4-b)

Il termine fondamentale con $J = 0$ non viene toccato dalla perturbazione al primo ordine per le regole di selezione su J e su J_z .

Il termine con $J = 1$ ha un elemento di matrice che connette gli stati con $J_z = 1$ e $J_z = -1$:

$$U = \frac{K}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & X \\ 0 & 0 & 0 \\ X & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

con autovalori

$$\frac{K}{2} (0, X, -X)$$

Per il teorema di Wigner-Eckart in ogni rappresentazione irriducibile l'Hamiltoniana ha la forma

$$U = B_J (J_+^2 + J_-^2) \quad (1)$$

e l'espressione precedente, usando gli elementi di matrice del testo, si riscrive anche

$$U = B_1 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

con autovalori $B_1(0, 2, -2)$.

Per $J = 2$ la (1) ha come elementi di matrice

$$U = B_2 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2\sqrt{6} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 6 & 0 \\ 2\sqrt{6} & 0 & 0 & 0 & 2\sqrt{6} \\ 0 & 6 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2\sqrt{6} & 0 & 0 \end{pmatrix} \equiv B_2 u$$

L'equazione agli autovalori è $\det(\lambda - u) = 0$, che eseguendo i calcoli si riduce a

$$\lambda^5 - 84\lambda^3 + 1728\lambda = 0$$

Una radice è $\lambda = 0$, semplificando si ha una equazione di secondo grado per λ^2 e scrivendo le radici

$$\lambda = (0, 6, -6, 4\sqrt{3}, -4\sqrt{3})$$

moltiplicando per B_2 si hanno gli shift.