

Atomi a molti elettroni

ES. 1

Dire quanti sono e scrivere tutti i possibili determinanti di Slater per lo stato fondamentale del litio ($1s^2 2s^1$) e del berillio ($1s^2 2s^2$), definendo $\psi_{nlm\sigma} = R_{nl}(N)Y_{lm}(N)\chi_\sigma(N)$, dove N indica le coordinate dell' N -esimo elettrone, $R_{nl}(N) = R_{nl}(r_N)$ è la componente radiale, $Y_{lm}(N) = Y_{lm}(\theta_N, \phi_N)$ è l'armonica sferica e $\chi_\sigma(N)$ è la parte di spin (indicare con $\alpha(N)$ la funzione di spin up $|\uparrow\rangle$ e down $\beta(N)$ $|\downarrow\rangle$).

Non è necessario calcolare esplicitamente il determinante: si scriva la corrispondente matrice, semplificando l'espressione dove possibile.

Soluzione

Il Litio ha 2 determinanti di Slater possibili:

$$1s \uparrow 1s \downarrow 2s \uparrow \quad 1s \uparrow 1s \downarrow 2s \downarrow,$$

che corrispondono rispettivamente ai determinanti

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} R_{10}(1)Y_{00}(1)\alpha(1) & R_{10}(2)Y_{00}(2)\alpha(2) & R_{10}(3)Y_{00}(3)\alpha(3) \\ R_{10}(1)Y_{00}(1)\beta(1) & R_{10}(2)Y_{00}(2)\beta(2) & R_{10}(3)Y_{00}(3)\beta(3) \\ R_{20}(1)Y_{00}(1)\alpha(1) & R_{20}(2)Y_{00}(2)\alpha(2) & R_{20}(3)Y_{00}(3)\alpha(3) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}} Y_{00}(1)Y_{00}(2)Y_{00}(3) \begin{vmatrix} R_{10}(1)\alpha(1) & R_{10}(2)\alpha(2) & R_{10}(3)\alpha(3) \\ R_{10}(1)\beta(1) & R_{10}(2)\beta(2) & R_{10}(3)\beta(3) \\ R_{20}(1)\alpha(1) & R_{20}(2)\alpha(2) & R_{20}(3)\alpha(3) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (1)$$

e

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} R_{10}(1)Y_{00}(1)\alpha(1) & R_{10}(2)Y_{00}(2)\alpha(2) & R_{10}(3)Y_{00}(3)\alpha(3) \\ R_{10}(1)Y_{00}(1)\beta(1) & R_{10}(2)Y_{00}(2)\beta(2) & R_{10}(3)Y_{00}(3)\beta(3) \\ R_{20}(1)Y_{00}(1)\beta(1) & R_{20}(2)Y_{00}(2)\beta(2) & R_{20}(3)Y_{00}(3)\beta(3) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}} Y_{00}(1)Y_{00}(2)Y_{00}(3) \begin{vmatrix} R_{10}(1)\alpha(1) & R_{10}(2)\alpha(2) & R_{10}(3)\alpha(3) \\ R_{10}(1)\beta(1) & R_{10}(2)\beta(2) & R_{10}(3)\beta(3) \\ R_{20}(1)\beta(1) & R_{20}(2)\beta(2) & R_{20}(3)\beta(3) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (2)$$

Il Berillio ha un unico determinante di Slater possibile: $1s \uparrow 1s \downarrow 2s \uparrow 2s \downarrow$,

cioè

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} R_{10}(1)Y_{00}(1)\alpha(1) & R_{10}(2)Y_{00}(2)\alpha(2) & R_{10}(3)Y_{00}(3)\alpha(3) & R_{10}(4)Y_{00}(4)\alpha(4) \\ R_{10}(1)Y_{00}(1)\beta(1) & R_{10}(2)Y_{00}(2)\beta(2) & R_{10}(3)Y_{00}(3)\beta(3) & R_{10}(4)Y_{00}(4)\beta(4) \\ R_{20}(1)Y_{00}(1)\alpha(1) & R_{20}(2)Y_{00}(2)\alpha(2) & R_{20}(3)Y_{00}(3)\alpha(3) & R_{20}(4)Y_{00}(4)\alpha(4) \\ R_{20}(1)Y_{00}(1)\beta(1) & R_{20}(2)Y_{00}(2)\beta(2) & R_{20}(3)Y_{00}(3)\beta(3) & R_{20}(4)Y_{00}(4)\beta(4) \end{vmatrix} \\
&= \frac{1}{\sqrt{24}} Y_{00}(1)Y_{00}(2)Y_{00}(3)Y_{00}(4) \begin{vmatrix} R_{10}(1)\alpha(1) & R_{10}(2)\alpha(2) & R_{10}(3)\alpha(3) & R_{10}(4)\alpha(4) \\ R_{10}(1)\beta(1) & R_{10}(2)\beta(2) & R_{10}(3)\beta(3) & R_{10}(4)\beta(4) \\ R_{20}(1)\alpha(1) & R_{20}(2)\alpha(2) & R_{20}(3)\alpha(3) & R_{20}(4)\alpha(4) \\ R_{20}(1)\beta(1) & R_{20}(2)\beta(2) & R_{20}(3)\beta(3) & R_{20}(4)\beta(4) \end{vmatrix} \\
& \hspace{15em} (3)
\end{aligned}$$

ES. 2

Dire quanti sono e scrivere i determinanti di Slater per lo stato fondamentale dell'Elio e il suo primo stato eccitato.

Usare la stessa notazione dell'esercizio 1

Soluzione

La configurazione elettronica dello stato fondamentale dell'Elio è $1s^2$, quindi l'unico determinante di Slater possibile è

$$\begin{aligned}
1s \uparrow 1s \downarrow &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} R_{10}(1)Y_{00}(1)\alpha(1) & R_{10}(2)Y_{00}(2)\alpha(2) \\ R_{10}(1)Y_{00}(1)\beta(1) & R_{10}(2)Y_{00}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} R_{10}(1)Y_{00}(1) R_{10}(2)Y_{00}(2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]
\end{aligned} \tag{4}$$

Per il primo stato eccitato dell'Elio possiamo scrivere 4 determinati di Slater:

1. $1s \uparrow 2s \uparrow$
2. $1s \downarrow 2s \downarrow$
3. $1s \uparrow 2s \downarrow$
4. $1s \downarrow 2s \uparrow$

cioè, per lo stato 1,

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} R_{10}(1)Y_{00}(1)\alpha(1) & R_{10}(2)Y_{00}(2)\alpha(2) \\ R_{20}(1)Y_{00}(1)\alpha(1) & R_{20}(2)Y_{00}(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} Y_{00}(1)\alpha(1) Y_{00}(2)\alpha(2) [R_{10}(1)R_{20}(2) - R_{10}(2)R_{20}(1)]
\end{aligned} \tag{5}$$

e analogamente, per il caso 2:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} Y_{00}(1)\beta(1) Y_{00}(2)\beta(2) [R_{10}(1)R_{20}(2) - R_{10}(2)R_{20}(1)]. \quad (6)$$

Negli altri due casi si ottiene rispettivamente

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} R_{10}(1)Y_{00}(1)\alpha(1) & R_{10}(2)Y_{00}(2)\alpha(2) \\ R_{20}(1)Y_{00}(1)\beta(1) & R_{20}(2)Y_{00}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} Y_{00}(1) Y_{00}(2) [R_{10}(1)\alpha(1)R_{20}(2)\beta(2) - R_{10}(2)\alpha(2)R_{20}(1)\beta(1)] \end{aligned} \quad (7)$$

e

$$\frac{1}{\sqrt{2}} Y_{00}(1) Y_{00}(2) [R_{10}(1)\beta(1)R_{20}(2)\alpha(2) - R_{10}(2)\beta(2)R_{20}(1)\alpha(1)] \quad (8)$$

ES. 3

La configurazione elettronica dell'atomo di azoto a più bassa energia è

$$1s^2 2s^2 2p^3, \quad (9)$$

mentre il primo stato eccitato ha la configurazione

$$1s^2 2s^2 2p^2 3s^1. \quad (10)$$

- a) Si determini il numero di determinanti di Slater possibili per la configurazione 9 (stato fondamentale)
- b) Le autofunzioni definite dai determinanti di Slater del punto a) non hanno la stessa energia. Si ottengano i valori di L ed S (momento angolare e di spin totali) per il termine con energia minore e la relativa degenerazione.
- c) Sempre per lo stato fondamentale, si scriva la funzione d'onda (limitata agli elettroni $2p$) per lo stato con $\Sigma = +\frac{3}{2}$, dove Σ è la componente dello spin totale S .

Si dimostri che la funzione d'onda ottenuta può essere scritta nella forma

$$\Psi(1, 2, 3) = \mathbf{r}_1 \cdot (\mathbf{r}_2 \times \mathbf{r}_3) \varphi(r_1)\varphi(r_2)\varphi(r_3)\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3), \quad (11)$$

con $\phi(r)$ appropriate funzioni d'onda radiali e α le funzioni di spin, corrispondenti a configurazioni di spin up.

- d) Si determini la parità per inversione ($\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$) dello stato fondamentale

- e) Considerando l'accoppiamento spin-orbita ($H_{SO} \propto \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$) è possibile avere splitting energetico dello stato ottenuto nel punto b)? Qual è l'ordine (in energia) dei livelli in seguito allo splitting?
- f) Si risponda alle domande a), b), d), e) per il primo stato eccitato (configurazione 10)

Soluzione

- a) La richiesta può essere tradotta in maniera molto meno formale, ma forse più comprensibile come “In quanti modi diversi si possono disporre i 7 elettroni dell'atomo di azoto per ottenere la configurazione elettronica 9 (stato fondamentale)?”

Per rispondere osserviamo ciò che avviene nei diversi orbitali. Gli $1s$ e $2s$ possono “contenere” due elettroni a testa, uno con spin up e uno con spin down. Dal momento che nello stato fondamentale questi orbitali sono occupati esattamente da due elettroni ciascuno ($1s^2 2s^2$), per loro esiste una sola configurazione possibile.

	$n = 1$	$n = 2$
	$l_z = 0$	$l_z = 0$
$s_z \uparrow$	\mathbf{X}	\mathbf{X}
$s_z \downarrow$	\mathbf{X}	\mathbf{X}

Figura 1: Rappresentazione schematica della configurazione elettronica degli orbitali $1s$ e $2s$. Le colonne indicano i possibili valori di l_z (in questo caso uno solo, dal momento che gli orbitali s corrispondono a $l = 0$), mentre le righe indicano i possibili valori di s_z (sempre due, $\pm\frac{1}{2}$). Le \mathbf{X} rappresentano l'occupazione.

La soluzione del quesito riguarda quindi l'orbitale $2p$: in questo caso infatti i “posti disponibili” sono 6 (3 possibili valori di l_z dell'orbitale p , cioè $-1, 0, +1$ per i due possibili valori di s_z)¹, mentre gli elettroni che possono occupare questi stati sono solo 3 ($2p^3$). In questo caso quindi le configurazioni possibili sono molteplici: alcuni esempi grafici sono riportati in figura

¹Il numero di “posti disponibili” può essere calcolato semplicemente come $(2l + 1)(2s + 1)$.

$l_z = -1 \quad 0 \quad +1$	$l_z = -1 \quad 0 \quad +1$												
$s_z \uparrow$ <table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"><tr><td style="padding: 2px 10px;">x</td><td style="padding: 2px 10px;">x</td><td style="padding: 2px 10px;">x</td></tr><tr><td style="padding: 2px 10px;"></td><td style="padding: 2px 10px;"></td><td style="padding: 2px 10px;"></td></tr></table>	x	x	x				$s_z \uparrow$ <table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"><tr><td style="padding: 2px 10px;"></td><td style="padding: 2px 10px;">x</td><td style="padding: 2px 10px;">x</td></tr><tr><td style="padding: 2px 10px;"></td><td style="padding: 2px 10px;">x</td><td style="padding: 2px 10px;"></td></tr></table>		x	x		x	
x	x	x											
	x	x											
	x												
$s_z \downarrow$ <table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"><tr><td style="padding: 2px 10px;"></td><td style="padding: 2px 10px;"></td><td style="padding: 2px 10px;"></td></tr><tr><td style="padding: 2px 10px;"></td><td style="padding: 2px 10px;"></td><td style="padding: 2px 10px;"></td></tr></table>							$s_z \downarrow$ <table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"><tr><td style="padding: 2px 10px;"></td><td style="padding: 2px 10px;">x</td><td style="padding: 2px 10px;"></td></tr><tr><td style="padding: 2px 10px;"></td><td style="padding: 2px 10px;"></td><td style="padding: 2px 10px;"></td></tr></table>		x				
	x												
$l_z = -1 \quad 0 \quad +1$	$l_z = -1 \quad 0 \quad +1$												
$s_z \uparrow$ <table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"><tr><td style="padding: 2px 10px;"></td><td style="padding: 2px 10px;">x</td><td style="padding: 2px 10px;"></td></tr><tr><td style="padding: 2px 10px;"></td><td style="padding: 2px 10px;"></td><td style="padding: 2px 10px;"></td></tr></table>		x					$s_z \uparrow$ <table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"><tr><td style="padding: 2px 10px;"></td><td style="padding: 2px 10px;">x</td><td style="padding: 2px 10px;">x</td></tr><tr><td style="padding: 2px 10px;"></td><td style="padding: 2px 10px;">x</td><td style="padding: 2px 10px;"></td></tr></table>		x	x		x	
	x												
	x	x											
	x												
$s_z \downarrow$ <table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"><tr><td style="padding: 2px 10px;">x</td><td style="padding: 2px 10px;"></td><td style="padding: 2px 10px;">x</td></tr><tr><td style="padding: 2px 10px;"></td><td style="padding: 2px 10px;"></td><td style="padding: 2px 10px;"></td></tr></table>	x		x				$s_z \downarrow$ <table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"><tr><td style="padding: 2px 10px;">x</td><td style="padding: 2px 10px;"></td><td style="padding: 2px 10px;"></td></tr><tr><td style="padding: 2px 10px;"></td><td style="padding: 2px 10px;"></td><td style="padding: 2px 10px;"></td></tr></table>	x					
x		x											
x													

Figura 2: Rappresentazione schematica di alcune delle configurazioni elettroniche possibili degli orbitali $2p$.

Il numero di determinanti di Slater (e quindi di occupazioni possibili) è il numero di combinazioni di classe 3 di 6 elementi, cioè

$$N = \binom{6}{3} = \frac{6!}{3!(6-3)!} = 20 \quad (12)$$

- b) Per le regole di Hund, lo stato a più bassa energia è caratterizzato dallo spin totale S massimo. A parità di spin lo stato con minore energia è quello con momento angolare orbitale massimo. Si ottiene quindi $S_{MAX} = \frac{3}{2}$ e $L_{MAX} = 0$. La degenerazione è data dalla formula $(2S_{MAX} + 1)(2L_{MAX} + 1) = 4$.
- c) In generale ogni elemento del determinante di Slater avrà una componente radiale, una angolare (armoniche sferiche) e una di spin e lo indicheremo pertanto con $R_{nl}(r_i)Y_{lm}(\theta_i, \phi_i)\alpha(i)$, dove i rappresenta l' i -esimo elettrone. Per $\Sigma = +\frac{3}{2}$ esiste un unico determinante possibile, cioè

$$\det \begin{bmatrix} R_{21}(r_1)Y_{11}(\theta_1, \phi_1)\alpha(1) & R_{21}(r_1)Y_{10}(\theta_1, \phi_1)\alpha(1) & R_{21}(r_1)Y_{1-1}(\theta_1, \phi_1)\alpha(1) \\ R_{21}(r_2)Y_{11}(\theta_2, \phi_2)\alpha(2) & R_{21}(r_2)Y_{10}(\theta_2, \phi_2)\alpha(2) & R_{21}(r_2)Y_{1-1}(\theta_2, \phi_2)\alpha(2) \\ R_{21}(r_3)Y_{11}(\theta_3, \phi_3)\alpha(3) & R_{21}(r_3)Y_{10}(\theta_3, \phi_3)\alpha(3) & R_{21}(r_3)Y_{1-1}(\theta_3, \phi_3)\alpha(3) \end{bmatrix}. \quad (13)$$

Per la multilinearità dei determinanti, se una riga o una colonna ha dei termini comuni, questi possono essere “raccolti all'esterno del determinante”:

$$R_{21}(r_1)R_{21}(r_2)R_{21}(r_3)\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)\det \begin{bmatrix} Y_{11}(\theta_1, \phi_1) & Y_{10}(\theta_1, \phi_1) & Y_{1-1}(\theta_1, \phi_1) \\ Y_{11}(\theta_2, \phi_2) & Y_{10}(\theta_2, \phi_2) & Y_{1-1}(\theta_2, \phi_2) \\ Y_{11}(\theta_3, \phi_3) & Y_{10}(\theta_3, \phi_3) & Y_{1-1}(\theta_3, \phi_3) \end{bmatrix}. \quad (14)$$

Sappiamo (o possiamo facilmente verificare) che valgono le seguenti condizioni:

$$\begin{aligned}
Y_{11} &\propto \sin \theta e^{i\phi} = \sin \theta (\cos \phi + i \sin \phi) = \frac{x + iy}{r} \\
Y_{10} &\propto \cos \theta = \frac{z}{r} \\
Y_{1-1} &\propto \sin \theta e^{-i\phi} = \sin \theta (\cos \phi - i \sin \phi) = \frac{x - iy}{r}
\end{aligned} \tag{15}$$

N.B. Non abbiamo indicato le costanti di proporzionalità presenti nelle armoniche sferiche. Ai fini del problema non è necessario dal momento che possono essere estratte dal determinante (sempre per la multilinearità) ed eventualmente inglobate nelle funzioni radiali indicate nel testo. Otteniamo quindi il determinante:

$$\begin{aligned}
&R_{21}(r_1)R_{21}(r_2)R_{21}(r_3)\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3) \det \begin{bmatrix} \frac{x_1+iy_1}{r_1} & \frac{z_1}{r_1} & \frac{x_1-iy_1}{r_1} \\ \frac{x_2+iy_2}{r_2} & \frac{z_2}{r_2} & \frac{x_2-iy_2}{r_2} \\ \frac{x_3+iy_3}{r_3} & \frac{z_3}{r_3} & \frac{x_3-iy_3}{r_3} \end{bmatrix} = \\
&= \frac{R_{21}(r_1)R_{21}(r_2)R_{21}(r_3)\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)}{r_1 r_2 r_3} \det \begin{bmatrix} x_1 + iy_1 & z_1 & x_1 - iy_1 \\ x_2 + iy_2 & z_2 & x_2 - iy_2 \\ x_3 + iy_3 & z_3 & x_3 - iy_3 \end{bmatrix}.
\end{aligned} \tag{16}$$

Ricordando che non solo è possibile estrarre le costanti da righe e/o colonne del determinante, ma anche sommare le stesse e che lo scambio di due righe o colonne comporta un cambio di segno del determinante, con alcuni semplici passaggi si ottiene la forma

$$\begin{aligned}
&i \frac{R_{21}(r_1)R_{21}(r_2)R_{21}(r_3)\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)}{r_1, r_2, r_3} \det \begin{bmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \\ x_3 & y_3 & z_3 \end{bmatrix} = \\
&i \frac{R_{21}(r_1)R_{21}(r_2)R_{21}(r_3)\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)}{r_1, r_2, r_3} \underbrace{(x_1, y_1, z_1)}_{\mathbf{r}_1} \cdot \underbrace{\det \begin{bmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ x_2 & y_2 & z_2 \\ x_3 & y_3 & z_3 \end{bmatrix}}_{\mathbf{r}_2 \times \mathbf{r}_3}
\end{aligned} \tag{17}$$

dove \hat{i} , \hat{j} , \hat{k} sono i versori nelle direzioni x , y e z .

Se definiamo $\varphi(r) = \frac{R_{21}(r)}{r}$ (funzione radiale), il determinante di Slater assume esattamente la funzione proposta dal testo del problema.

d) La parte radiale della funzione d'onda e quella di spin sono pari, dal momento che nel primo caso si ha una dipendenza dal modulo del vettore posizione, mentre il secondo non dipende da \mathbf{r} . Andiamo quindi ad analizzare la parità delle armoniche sferiche coinvolte:

- Y_{00} è una costante, ai fini del calcolo della parità può essere trascurata
- Y_{1m} è dispari, come si nota direttamente dalla 16

Dal momento che la configurazione elettronica di ground state prevede 3 elettroni con momento ancolare $l = 1$, avremo il prodotto di 3 funzioni dispari, da cui si ottiene quindi una funzione "totale" dispari.

N.B. Esiste una formula generale per determinare la parità per inversione, cioè $P = (-1)^{\sum_i l_i}$. In questo caso si verifica facilmente che il risultato è $P = -1$.

e) L'accoppiamento spin-orbita prevede che lo stato sia descritto da un nuovo numero quantico $J = L \oplus S$ e la relativa proiezione lungo l'asse z , J_z . Nella configurazione ottenuta nel punto b) $L = 0$ e $S = \frac{3}{2}$. Esiste pertanto un unico valore di J ($\frac{3}{2}$) e di conseguenza non si assiste allo splitting del livello energetico (di conseguenza non abbiamo livelli energetici da ordinare).

f) Analogamente a quanto calcolato nei casi precedenti otteniamo:

- a. Per i 2 elettroni $2p$ abbiamo $\binom{6}{2} = 15$ configurazioni possibili, mentre per l'elettrone $3s$ solo 2 ($3s \uparrow$ e $3s \downarrow$). Il numero di determinanti di Slater è quindi $15 \times 2 = 30$.

$n = 2$	$n = 3$								
$l_z = -1 \quad 0 \quad +1$	$l_z = 0$								
$s_z \uparrow$	$s_z \uparrow$								
$s_z \downarrow$	$s_z \downarrow$								
<table border="1" style="border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr> <td style="width: 20px; height: 20px;">x</td> <td style="width: 20px; height: 20px;">x</td> <td style="width: 20px; height: 20px;"></td> </tr> <tr> <td style="width: 20px; height: 20px;"></td> <td style="width: 20px; height: 20px;"></td> <td style="width: 20px; height: 20px;"></td> </tr> </table>	x	x					<table border="1" style="border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr> <td style="width: 20px; height: 20px;">x</td> </tr> <tr> <td style="width: 20px; height: 20px;"></td> </tr> </table>	x	
x	x								
x									

Figura 3: Rappresentazione schematica di una possibile configurazione per il primo stato eccitato.

- b. Come nel caso precedente consideriamo separatamente gli elettroni $2p$ e $3s$ e cerchiamo le configurazioni con spin (S) massimo e, a parità di spin, massimo momento angolare (L).

Per gli elettroni $2p$, $S_{MAX} = 1$ e il relativo valore massimo del momento angolare è $L_{MAX} = 1$. Per l'elettrone $3s$ abbiamo invece un'unica possibilità, cioè $S_{MAX} = \frac{1}{2}$ e $L_{MAX} = 0$. Sommando le corrispondenti quantità si ottiene $S_{TOT} = S_{MAX}(1) \oplus S_{MAX}(2) = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$ e $L_{TOT} = L_{MAX}(1) \oplus L_{MAX}(2) = \mathbf{1}$.

c. Dalla formula per la parità indicata al punto d) si ottiene

$$(-1)^{\underbrace{4 \cdot 0}_{1s^2 2s^2} + \underbrace{1 + 1}_{2p^2} + \underbrace{0}_{3s^1}} = 1. \quad (18)$$

La funzione è quindi pari. Lo stesso risultato può essere ottenuto a partire dalla parità delle armoniche sferiche.

d. Nel punto b. abbiamo ottenuto che $S_{TOT} = \frac{3}{2}$ e $L_{MAX} = 1$. Il momento angolare totale J può assumere quindi diversi valori $J = \frac{3}{2} \oplus 1 = \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$. In questo caso l'accoppiamento spin-orbita determina quindi uno splitting dei livelli. Tuttavia non è possibile determinare l'ordine in energia fra i vari livelli, dal momento che gli elettroni appartengono a shell diverse.

ES. 4

Consideriamo gli stati dello ione Sn^{2+} , che corrispondono alla configurazione elettronica

- i. $[Kr]4d^{10}5s^2$ (stato fondamentale)
- ii. $[Kr]4d^{10}5s^15p^1$ (primo stato eccitato)

La transizione dallo stato fondamentale al primo stato eccitato corrisponde a quattro energie di eccitazione:

- $\hbar\omega_1 = 6.639eV$
- $\hbar\omega_2 = 6.843eV$
- $\hbar\omega_3 = 7.343eV$
- $\hbar\omega_4 = 9.908eV$

($\hbar\omega_1$ è l'energia di eccitazione relativa alla transizione allo stato finale con degenerazione minima. $\hbar\omega_3$ è invece relativa allo stato finale con degenerazione massima.)

- a) Si determini L , S e J per le configurazioni i. e ii.

- b) Per il termine spettrale contenente il multipletto, si assuma un accoppiamento spin-orbita del tipo $\frac{2\alpha}{\hbar^2} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ e si derivi il valore del parametro α .

Soluzione

- a) Consideriamo separatamente le due configurazioni:

- i. Le shell sono piene, quindi si ottiene $S = 0$ e $L = 0$ (termine spettrale $(2S+1)L = 1^1 S$. $J = L \oplus S = 0$, quindi non ha splitting dei livelli energetici.
- ii. L'elettrone $5s$ è caratterizzato da $S = \frac{1}{2}$ e $L = 0$, mentre il $5p$ avrà sempre spin $S = \frac{1}{2}$, ma momento angolare massimo $L = 1$. Si ottiene quindi $L_{TOT} = 1 \oplus 0 = 1$ e $S_{TOT} = 1, 0$. Il calcolo del momento angolare totale $J = L \oplus S = 1 \oplus 1 = 2, 1, 0$ ci permette di ottenere lo splitting del primo stato eccitato, in questo caso in 3 livelli energetici.

Le indicazioni fornite nel testo suggeriscono che lo stato con $J = 2$ (e di conseguenza degenerazione massima, $2J + 1 = 5$) sia quello relativo all'energia di eccitazione $\hbar\omega_3$, lo stato con $J = 1$ sia associato a $\hbar\omega_2$ e quello con $J = 0$ a $\hbar\omega_1$. Infine lo stato energeticamente "sfavorito" ($S = 0, L = 1, J = L \oplus S = 1$, con degenerazione $2J + 1 = 3$)

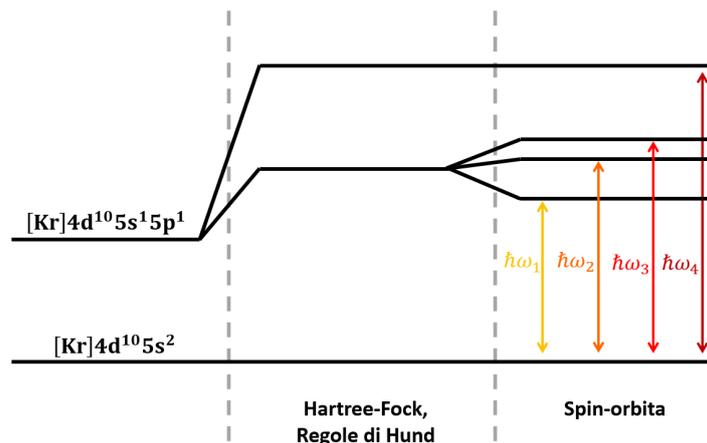


Figura 4: Splitting dei livelli energetici dovuto all'accoppiamento spin-orbita.

b) Possiamo riscrivere l'accoppiamento spin orbita come

$$\frac{2\alpha \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}}{\hbar^2} = \frac{2\alpha}{\hbar^2} \left(\frac{J^2 - L^2 - S^2}{2} \right). \quad (19)$$

Ricordiamo che:

- gli autovalori di J^2 sono $\hbar^2 j(j+1)$
- all'interno del multipletto (tripletto in questo caso) L ed S mantengono gli stessi valori: ciò che determina lo splitting è il valore di J
- la differenza di energia all'interno del tripletto è dovuta esclusivamente al termine di spin orbita.

Di conseguenza la differenza di energia tra il livello più energetico e quello meno energetico del tripletto ($\hbar\omega_3 - \hbar\omega_1 = 0.704 \text{ eV}$) è data dalla relazione

$$\begin{aligned} \alpha [j_3(j_3 + 1) - l(l + 1) - s(s + 1)] - \alpha [j_1(j_1 + 1) - l(l + 1) - s(s + 1)] &= \\ \alpha [j_3(j_3 + 1) - j_1(j_1 + 1)] &= \quad (\text{con } j_3 = 2, j_1 = 0) \\ \alpha [2(2 + 1) - 0] &= 6\alpha = 0.704 \text{ eV} \end{aligned} \quad (20)$$

Di conseguenza $\alpha = 0.117 \text{ eV}$