

Microfisica Quantistica

Esonero n. 1

29 Aprile 2011

Soluzioni.

• Esercizio 1:

Tenendo conto delle correzioni relativistiche e dell'interazione spin-orbita, i livelli energetici di un atomo idrogenoide sono dati dall'espressione seguente:

$$E_{n,j} = E_n \left[1 + \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left(\frac{n}{j + 1/2} - \frac{3}{4} \right) \right] \quad , \quad (1)$$

con $E_n = -E_R Z^2 / n^2$ dove la costante di Rydberg è $E_R = 13.6 eV = 109737 cm^{-1}$ ($1 eV \simeq 8069 cm^{-1}$).

Nel caso del Li^{++} si ha $Z = 3$ e i livelli imperturbati in Rydberg sono

$$E_3 = -1 \qquad E_2 = -\frac{9}{4} \quad (2)$$

mentre le correzioni relativistiche a questi livelli sono

$$\begin{aligned} \Delta E_{3,j} &= -\frac{9}{9} \alpha^2 \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) = -\alpha^2 \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{1}{4} \right) \\ \Delta E_{2,j} &= -\frac{9}{4} \frac{9}{4} \alpha^2 \left(\frac{2}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) = -\frac{81}{16} \alpha^2 \left(\frac{2}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \end{aligned} \quad (3)$$

Nel livello $n = 3$ si ha $l = 0, 1, 2$ e quindi $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$ che corrispondono alle seguenti correzioni

$$\Delta E_{3,5/2} = -\frac{\alpha^2}{4} \qquad \Delta E_{3,3/2} = -\frac{3}{4} \alpha^2 \qquad \Delta E_{3,1/2} = -\frac{9}{4} \alpha^2 \quad (4)$$

mentre nel livello $n = 2$ si ha $l = 0, 1$ e quindi $j = 1/2, 3/2$ e di conseguenza

$$\Delta E_{2,3/2} = -\frac{81}{64} \alpha^2 \qquad \Delta E_{2,1/2} = -\frac{405}{64} \alpha^2 \quad (5)$$

Lo schema dei livelli è riportato nella figura e in base alle regole di selezione di dipolo $\Delta j = 0, \pm 1$, $\Delta l = \pm 1$ sono permesse 7 transizioni che corrispondono ai 5 salti di energia riportati nella figura

- | | | |
|----|---------------------------------|----------------------------------|
| 1) | $3d_{5/2} \Rightarrow 2p_{3/2}$ | $(\Delta l = -1, \Delta j = -1)$ |
| 2) | $3d_{3/2} \Rightarrow 2p_{3/2}$ | $(\Delta l = -1, \Delta j = 0)$ |
| 3) | $3d_{3/2} \Rightarrow 2p_{1/2}$ | $(\Delta l = -1, \Delta j = -1)$ |
| 4) | $3p_{3/2} \Rightarrow 2s_{1/2}$ | $(\Delta l = -1, \Delta j = -1)$ |
| 5) | $3p_{1/2} \Rightarrow 2s_{1/2}$ | $(\Delta l = -1, \Delta j = 0)$ |
| 6) | $3s_{1/2} \Rightarrow 2p_{1/2}$ | $(\Delta l = 1, \Delta j = 0)$ |
| 7) | $3s_{1/2} \Rightarrow 2p_{3/2}$ | $(\Delta l = 1, \Delta j = 1)$ |

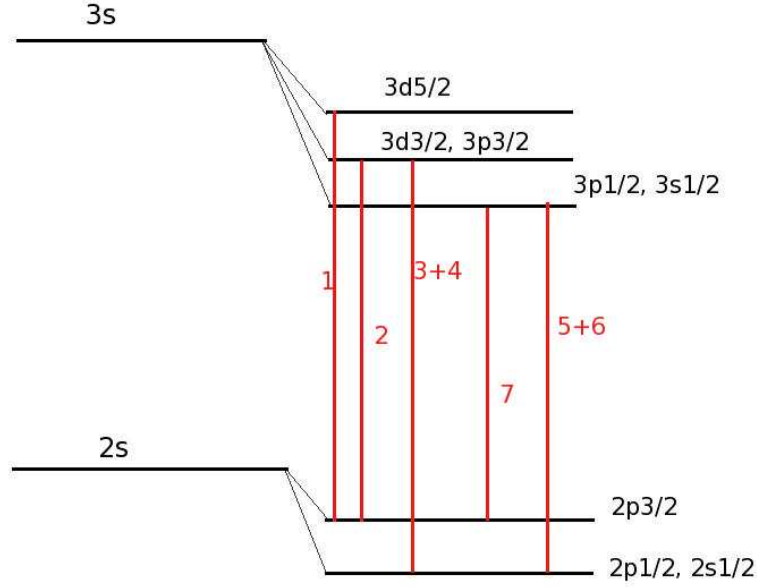


FIG. 1: schema dei livelli del Li^{++} con le correzioni relativistiche e transizioni permesse in approssimazione di dipolo

Le energie corrispondenti alle transizioni sono ($i = 1, \dots, 7$)

$$E_i = E_3 + \Delta E_{3,i} - E_2 - \Delta E_{2,i} = E_3 - E_2 + \Delta E_{3,i} - \Delta E_{2,i} = \frac{5}{4} + \Delta E_{3,i} - \Delta E_{2,i} \quad (6)$$

Usando i valori calcolati si ottiene

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{5}{4} + \alpha^2 \frac{65}{64} & E_2 &= \frac{5}{4} + \alpha^2 \frac{33}{64} & E_3 &= E_4 = \frac{5}{4} + \alpha^2 \frac{357}{64} \\ E_5 &= E_6 = \frac{5}{4} + \alpha^2 \frac{361}{64} & E_7 &= \frac{5}{4} - \alpha^2 \frac{63}{64} \end{aligned} \quad (7)$$

Sapendo che la costante di Rydberg vale (qui usiamo il valore della costante di Rydberg per massa del nucleo infinito. Infatti l'atomo di litio ha massa 6 masse protoniche, ossia 6 volte maggiore dell'atomo di idrogeno e l'effetto di massa effettiva è trascurabile) $Ry = 13.6eV = 109737cm^{-1}$ e la costante di struttura fine vale $\alpha \simeq 1/137$ otteniamo i seguenti valori per le energie delle transizioni

$$\begin{aligned} E_1 &= 17.00073592eV = 137177.2cm^{-1} \\ E_2 &= 17.00037362eV = 137174.3cm^{-1} \\ E_3 &= E_4 = 17.00404190eV = 137203.9cm^{-1} \\ E_5 &= E_6 = 17.00408719eV = 137204.2cm^{-1} \\ E_7 &= 16.99928672eV = 137165.5cm^{-1} \end{aligned}$$

La lunghezza d'onda maggiore corrisponde al salto di energia minore secondo la relazione $\lambda = hc/E$. Ricordando che (vedi Bransden app.11) vale la relazione $\lambda(\text{\AA})\nu(\text{cm}^{-1}) = 10^8$ si ha quindi

$$\lambda_{max}(\text{\AA}) = \frac{10^8}{E_7} = 729.0463\text{\AA} \quad (8)$$

La correzione relativistica per questa transizione vale $\alpha^2 63/64 = 5.755\text{cm}^{-1}$ che corrisponde a $\Delta\lambda/\lambda = 4.2 \times 10^{-5}$.

Se avessimo considerato atomi di idrogeno, i conti sarebbe stati analoghi con ma la variazione relativa pi piccola per un fattore $Z^2 = 9$.

La lunghezza d'onda media si trova infine sommando le lunghezze d'onda osservate con le loro molteplicità (degenerazione dei livelli)

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{7} \sum_{i=1}^7 \lambda_i = \frac{1}{7} \sum_{i=1}^7 \frac{10^8}{\nu_i} = 728.91\text{\AA} \quad (9)$$

• **Esercizio 2:**

La procedura da seguire è:

1. calcolo della normalizzazione
2. calcolo dell'energia variazionale
3. calcolo del valore di c che minimizza l'energia
4. per quel valore di c , calcolo del momento di dipolo indotto $\mu = \langle -ex \rangle_{100}$, e della polarizzabilità $\alpha = \frac{d\mu}{dE}$

1. normalizzazione

$$\begin{aligned} D(c) &= \langle \phi_{1s} | (1 + c^* x)(1 + cx) | \phi_{1s} \rangle = \langle \phi_{1s} | (1 + (c^* + c)x + |c|^2 x^2) | \phi_{1s} \rangle = \\ &= 1 + (c + c^*) \langle \phi_{1s} | x | \phi_{1s} \rangle + |c|^2 \langle \phi_{1s} | x^2 | \phi_{1s} \rangle \end{aligned} \quad (10)$$

Per simmetria $\langle \phi_{1s} | x^{2n+1} | \phi_{1s} \rangle = 0$ e si ottiene

$$D(c) = 1 + |c|^2 a_0^2 \quad (11)$$

2. l'energia variazionale è la media dell'Hamiltoniana perturbata $H = H_0 - eEx$ sulla funzione di prova normalizzata, dove H_0 è l'hamiltoniana dell'atomo di idrogeno

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{e}{r} \quad (12)$$

e il termine $-eEx$ è il potenziale del campo esterno. L'energia media è quindi

$$\begin{aligned} \epsilon(c) &= \frac{N(c)}{D(c)} \\ N(c) &= \langle \phi_{1s} | (1 + c^* x)[H_0 - eEx](1 + cx) | \phi_{1s} \rangle = \\ &= \langle \phi_{1s} | H_0 - eEx + c^* x H_0 + c H_0 x - (c + c^*) eEx^2 + |c|^2 x [H_0 - eEx] x | \phi_{1s} \rangle = \\ &= \langle \phi_{1s} | H_0 | \phi_{1s} \rangle - eE \langle \phi_{1s} | x | \phi_{1s} \rangle - eE(c + c^*) \langle \phi_{1s} | x^2 | \phi_{1s} \rangle + \\ &+ c^* \langle \phi_{1s} | x H_0 | \phi_{1s} \rangle + c \langle \phi_{1s} | H_0 x | \phi_{1s} \rangle + |c|^2 \langle \phi_{1s} | x H_0 x | \phi_{1s} \rangle - \\ &- eE |c|^2 \langle \phi_{1s} | x^3 | \phi_{1s} \rangle \end{aligned} \quad (13)$$

sapendo che

$$\begin{aligned} \langle \phi_{1s} | x H_0 | \phi_{1s} \rangle &= \langle \phi_{1s} | H_0 x | \phi_{1s} \rangle = 0 \\ \langle \phi_{1s} | x H_0 x | \phi_{1s} \rangle &= 0 \\ \langle \phi_{1s} | H_0 | \phi_{1s} \rangle &= E_0 = -\frac{e^2}{2a_0} \end{aligned} \quad (14)$$

si ottiene

$$N(c) = E_0 - eE(c + c^*) a_0^2 \quad (15)$$

e quindi

$$\epsilon(c) = \frac{E_0 - eE(c + c^*) a_0^2}{1 + |c|^2 a_0^2} \quad (16)$$

3. Dobbiamo ora trovare il valore di c che minimizza l'energia. Per far questo distinguiamo la sua parte reale e immaginaria: $c = a + ib$. Con questa notazione l'energia è

$$\epsilon(a, b) = \frac{E_0 - 2aeEa_0^2}{1 + (a^2 + b^2)a_0^2} = \frac{N(a, b)}{D(a, b)} \quad (17)$$

Dobbiamo ora trovare i punti dove entrambi le derivate dell'energia si annullano e distinguere tra questi punti quelli di minimo. La derivata dell'energia rispetto ad una delle sue variabili, ad esempio a , è

$$\epsilon_a = \frac{N_a}{D} - \frac{N}{D} \frac{D_a}{D} \quad (18)$$

dove il pedice indica la derivazione. Abbiamo

$$\begin{aligned} N_a &= -2eEa_0^2 \\ N_b &= 0 \\ D_a &= 2aa_0^2 \\ D_b &= 2ba_0^2 \end{aligned} \quad (19)$$

e quindi

$$\epsilon_b = -\frac{N}{D} \frac{2a_0^2 b}{D} = 0 \quad (20)$$

che ha soluzioni ho per $b = 0$, oppure per $N = 0$. Poiché la soluzione $N = 0$ (corrispondente ad una energia identicamente nulla) non è accettabile, si ottiene che il minimo dell'energia si può avere solo per c reale. In questo caso $c = a$. L'altra equazione è quindi

$$\epsilon_a = \frac{-2eEa_0^2}{D} - \frac{N}{D} \frac{2ca_0^2}{D} = 0 \quad (21)$$

che implica

$$-2eEa_0^2(1 + c^2a_0^2) - (E_0 - 2eEca_0^2)(2ca_0^2) = 2eEa_0^4 \left\{ c^2 - \frac{E_0}{eEa_0^2}c - \frac{1}{a_0^2} \right\} = 0 \quad (22)$$

Questa equazione ha due soluzioni per c

$$c_{\pm} = \frac{E_0}{2eEa_0^2} \pm \sqrt{\frac{E_0^2}{4e^2E^2a_0^4} + \frac{1}{a_0^2}} = \frac{E_0}{2eEa_0^2} \pm \frac{|E_0|}{2eEa_0^2} \sqrt{1 + \left(\frac{2eEa_0}{E_0} \right)^2} \quad (23)$$

Per trovare quale delle due corrisponde al minimo dell'energia dovrei calcolare il segno della derivata seconda nel loro valore. E' però più facile vedere cosa succede alla derivata per piccole variazioni da questi valori. Posso riscrivere la derivata prima dell'energia come:

$$\epsilon_c = \frac{2eEa_0^4}{D^2} (c - c_+)(c - c_-) \quad (24)$$

Se considero $c = c_+ + \eta$ con η una piccola variazione, avrò

$$\epsilon_c(c_+ + \eta) = \frac{2eEa_0^4}{D^2(c_+ + \eta)} \eta (c_+ - c_- + \eta) = \frac{2eEa_0^4}{D^2(c_+ + \eta)} \eta \left(2 \frac{|E_0|}{2eEa_0^2} \sqrt{1 + \left(\frac{2eEa_0}{E_0} \right)^2} + \eta \right) \quad (25)$$

che esprime il fatto che la derivata ha il segno di η , ossia l'energia in c_+ ha un minimo. E' facile verificare con lo stesso procedimento che il punto c_- è un massimo per l'energia.

Quindi la migliore stima dell'energia si ha in corrispondenza di c_+ . Prima di sostituire questo valore nell'espressione dell'energia ci conviene osservare che se vale la relazione $eEa_0 \ll E_0$, ossia se l'energia associata al campo esterno è molto minore all'energia del sistema imperturbato, posso sviluppare la radice $\sqrt{1+x^2} = 1 + x^2/2 + O(x^4)$. Con questa sostituzione si ottiene una espressione molto più semplice per c_+

$$c_+ = \frac{E_0}{2eEa_0^2} + \frac{|E_0|}{2eEa_0^2} \left(1 + \frac{1}{2} \left(\frac{2eEa_0}{E_0} \right)^2 \right) = \frac{eE}{|E_0|} = \frac{2Ea_0}{e} \quad (26)$$

avendo considerato che $E_0 = -|E_0| = -e^2/(2a_0)$. Notare che c ha le dimensioni di un inverso della lunghezza. Usando questa espressione per il valore ottimale del coefficiente si ottiene

$$\epsilon_{min} = -|E_0| \frac{1 + \frac{4E^2a_0^3}{|E_0|}}{1 + \frac{2E^2a_0^3}{|E_0|}} \simeq -|E_0| \left[1 + \frac{4E^2a_0^3}{|E_0|} \right] \quad E^2a_0^3 \ll |E_0| \quad (27)$$

4. Il momento di dipolo indotto è

$$\begin{aligned} \mu &= \langle \phi_T | -e\hat{x} | \phi_T \rangle = \langle \phi_{1s} | \left(1 + \frac{2Ea_0}{e}x \right) [-ex] \left(1 + \frac{2Ea_0}{e}x \right) | \phi_{1s} \rangle \\ &= -4Ea_0 \langle \phi_{1s} | x^2 | \phi_{1s} \rangle = -4Ea_0^3 \end{aligned} \quad (28)$$

e quindi la polarizzabilità risulta essere

$$\alpha = \frac{d\mu}{dE} = -4a_0^3 \quad (29)$$

Il confronto con il risultato esatto di $\alpha = -9/2a_0^3$ mette in luce l'accuratezza della previsione considerando la semplicità della forma funzionale delle funzioni considerate.