Esercizio 16

Un campione di atomi di Li^{++} e' eccitato negli stati con n=3.

a) Determinare lo schema dei livelli energetici fino a n=3;

b) Calcolare la massima lunghezza d'onda associata alla transizione n=3→n=2.

Esercizio 9

La struttura fine dello ione He^+ e' descritta con buona approssimazione dall'Hamiltoniana relativistica. Sulla base di questa approssimazione si risponda alle seguenti domande:

a) Determinare lo schema dei livelli energetici fino a n=2;

b) Nell'ipotesi che il livello n=2 dello ione sia stato popolato attraverso bombardamento elettronico si calcoli, in cm^{-1}, lo spettro di dipolo elettrico di ritorno allo stato fondamentale.

Esercizio 8

Del Li^{++} gassoso a temperatura ambiente è irraggiato con radiazione em con spettro compreso tra 0 e $8 \cdot 10^5$ cm^{-1}. Si valuti il potere risolutivo necessario per osservare tutte le righe dello spettro d'emissione.

Esercizio 14

Un campione di idrogeno atomico a 1000 K e' immerso in un campo magnetico costante ed omogeneo di 300 Gauss. Sul campione è inviata della radiazione em con spettro compreso tra $5 \cdot 10^4$ e $9 \cdot 10^4$ cm^{-1}. Calcolare lo spettro di assorbimento che risulta dall'irraggiamento.

ESERCIZIO 16 di Esercizi 1. pdf

Li^{++} $n=3$ $Z=3$

a) Per costruire lo schema dei livelli energetici partiamo dai livelli dell'Hamiltoniana idrogenoide imperturbata e applichiamo successivamente le ulteriori correzioni.
I livelli energetici imperturbati dipendono solo dal numero quantico principale e sono dati da

$$E_n = -\frac{1}{2} m_e c^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} = -\tilde{R}(\infty) hc \frac{Z^2}{n^2}$$

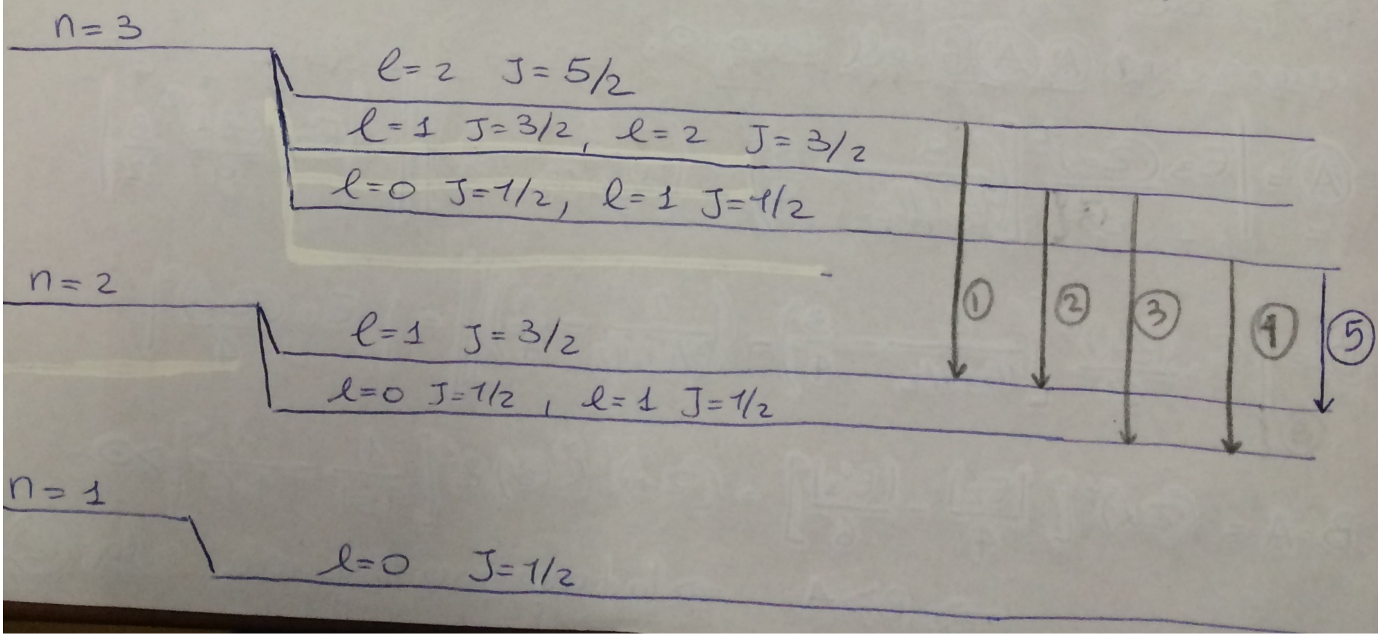
dove $\tilde{R}(\infty) = 109737 \ cm^{-1}$
Se vogliamo esprimere E_n in cm^{-1} sarà sufficiente scrivere

$$E_n = -\tilde{R}(\infty) \frac{Z^2}{n^2} \qquad [cm^{-1}]$$

A questi livelli energetici vanno applicate delle correzioni che derivano dal considerare nell'Hamiltoniana anche la correzione relativistica al termine cinetico, l'interazione spin-orbita e il termine di Darwin.
Tutte queste correzioni, dette di struttura fine, si traducono in un ulteriore termine energetico dipendente dal numero quantico principale e dal momento angolare totale J

$$\Delta E_{nJ} = E_n \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left(\frac{n}{J+1/2} - \frac{3}{4} \right) \qquad \text{con } \alpha = \frac{1}{137}$$

Poiché $\forall n$ $l = 0, 1 \dots, n-1$, $J = l \pm 1/2$ se $l \neq 0$ e $J = 1/2$ se $l = 0$, lo schema è:



b) Le possibili transizioni da $n=3$ a $n=2$ sono determinate dalle regole di selezione in approssimazione di dipolo

$$\Delta l = \pm 1 \qquad l + l' + 1 \text{ pari} \qquad \Delta J = 0, \pm 1$$

Di conseguenza le transizioni sono 5 e sono illustrate nel disegno, dove

① $(n=3, l=2\ J=5/2) \rightarrow (n=2, l=1, J=3/2)$ con $\Delta l = -1$ $\Delta J = -1$

② $(n=3, l=2, J=3/2) \rightarrow (n=2, l=1, J=3/2)$ con $\Delta l = -1$ $\Delta J = 0$

③ $(n=3, l=1, J=3/2) \rightarrow (n=2, l=0, J=1/2)$ con $\Delta l = -1$ $\Delta J = -1$

o equivalentemente

$(n=3, l=2, J=3/2) \longrightarrow (n=2, l=1, J=1/2)$ con $\Delta l = -1$ $\Delta J = -1$

④ $(n=3, l=1, J=1/2) \rightarrow (n=2, l=0, J=1/2)$ con $\Delta l = -1$ $\Delta J = 0$

⑤ $(n=3, l=0, J=1/2) \longrightarrow (n=2, l=1, J=3/2)$ con $\Delta l = +1$ $\Delta J = +1$

Per calcolare la massima lunghezza d'onda associata alla transizione $n=3 \rightarrow n=2$ dobbiamo cercare la transizione più piccola Infatti

$$\omega = c\frac{2\pi}{\lambda} \propto \Delta E$$

Quindi la transizione più piccola è la ⑤

$$⑤ = E_3 + \Delta E_{SO}(n=3, J=1/2) - E_2 - \Delta E_{SO}(n=2, J=3/2) =$$

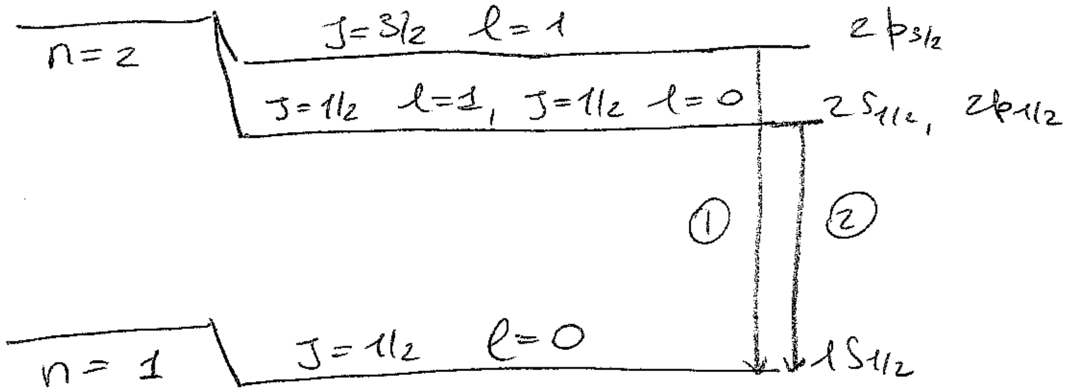
$$= -R(\infty)\frac{g}{9} + \left[\left(-R(\infty)\right)\frac{g\alpha^2}{9}\frac{g}{4}\right] + R(\infty)\frac{g}{4} + R(\infty)\frac{g}{4}\frac{g\alpha^2}{4}\frac{1}{4} =$$

$$= 137191.805\ \text{cm}^{-1}$$

ex 9 Esercizi 1

$He^+ \quad Z = 2$

a) lo schema dei livelli energetici fino a $n=2$ è



a) Date le regole di selezione $l+l'+1$ pari, $\Delta l = \pm 1$ e $\Delta J = 0, \pm 1$ le possibili transizioni di diseccitazione sono:

1 $\quad J = 3/2 \quad l = 1 \longrightarrow l = 0 \quad J = 1/2$

2 $\quad J = 1/2 \quad l = 1 \longrightarrow l = 0 \quad J = 1/2$

Le correzioni di struttura fine sono date da:

$$E_n^{s-o} = E_n \left(1 + \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left[\frac{n}{J+1/2} - \frac{3}{4} \right] \right) \quad \text{con} \quad E_n = -\tilde{R}(\infty) hc \frac{Z^2}{n^2}$$

Quindi in cm^{-1} $\Rightarrow$ $E \Leftrightarrow hc\tilde{\nu}$

$$\Delta E_{1} = \left\{ -\tilde{R}(\infty) \frac{2^2}{1} \left[1 + \frac{(2\alpha)^2}{1} \left(\frac{1}{1/2+1/2} - \frac{3}{4} \right) \right] \right\} +$$

$$- \left\{ -\tilde{R}(\infty) \frac{2^2}{2^2} \left[1 + \frac{(2\alpha)^2}{2^2} \left[\frac{2}{3/2+1/2} - \frac{3}{4} \right] \right] \right\} =$$

$$= \left\{ -\tilde{R}(\infty) 4 \left[1 + \cancel{4}\alpha^2 \frac{1}{\cancel{4}} \right] \right\} - \left\{ -\tilde{R}(\infty) \left[1 + \frac{\cancel{4}\alpha^2}{\cancel{4}} \frac{1}{4} \right] \right\}$$

$$= -\tilde{R}(\infty) \left\{ 4 + 4\alpha^2 - 1 - \frac{\alpha^2}{4} \right\} = -\tilde{R}(\infty) \left\{ 3 + \frac{15}{4}\alpha^2 \right\} = 329232.9\, cm^{-1}$$

$$\Delta E_{2} = \left\{ -\tilde{R}(\infty) \frac{2^2}{1} \left[1 + (2\alpha)^2 \frac{1}{4} \right] \right\} +$$

$$- \left\{ -\tilde{R}(\infty) \frac{2^2}{2^2} \left[1 + \frac{(2\alpha)^2}{2^2} \left(\frac{2}{1/2+1/2} - \frac{3}{4} \right) \right] \right\} =$$

$$= \left\{ -\tilde{R}(\infty)\, 4 \left[1 + \alpha^2 \right] \right\} - \left\{ -\tilde{R}(\infty) \left[1 + \alpha^2 \frac{5}{4} \right] \right\} =$$

$$= -\tilde{R}(\infty) \left[4 + 4\alpha^2 - 1 - \frac{5}{4}\alpha^2 \right] = -\tilde{R}(\infty) \left[3 + \frac{11}{4}\alpha^2 \right] = 329\,227\ \mathrm{cm}^{-1}$$

ESERCIZIO 14 | di Esercizi1.pdf

$T = 1000\,K$ $\quad B = 300$ Gauss $\quad \nu = 5 \cdot 10^4 \div 9 \cdot 10^4\ cm^{-1}$

A $T = 1000\,K$ l'energia termica è

$$E^{th} = K_B T = 69500\ 10^{-5} \cdot 10^3\ cm^{-1} = 695\ cm^{-1}$$

Poichè la differenza tra i livelli $n=1$ e $n=2$ è

$$|\Delta E_{12}| = |\tilde{R}(\infty)| \left(1 - \frac{1}{4}\right) = \frac{3}{4} |\tilde{R}(\infty)| =$$

$$= 82302.75\ cm^{-1}$$

abbiamo che

$$K_B T << \Delta E_{12}$$ e solo il livello fondamentale è popolato.

Vediamo la radiazione e in fino a dove è in grado di eccitare l'atomo.

$$\Delta E_{12} < \nu \Rightarrow$$ il livello $n=2$ è eccitato

Per il livello $n=3$ abbiamo

$$|\Delta E_{13}| = |\tilde{R}(\infty)| \left(1 - \frac{1}{9}\right) = 97\,549\ cm^{-1}$$

Poichè $\Delta E_{13} > \nu$ il livello con $n=3$ non è eccitato.

Quando siamo in presenza di 1 campo magnetico, dobbiamo capire se siamo in Zeeman anomalo normale o in Paschenback a seconda dell'intensità di B. Una volta determinato possiamo costruire lo schema dei livelli con le appropriate correzioni.

Il campo magnetico è sufficientemente forte da trascurare le correzioni di struttura fine (Zeeman normale) se

$$B > Z^4\,T$$

Poichè $B = 300$ Gauss $= 300 \cdot 10^{-4}\,T << 1\,T$ <u>non</u> siamo in Zeeman normale.

Una volta escluso il caso Zeeman normale controlliamo che siamo in Zeeman anomalo cioè che le correzioni date dal campo magnetico sono minori delle correzioni di struttura fine.

le correzioni dovute al campo B ai livelli energetici in Zeeman anomalo sono:

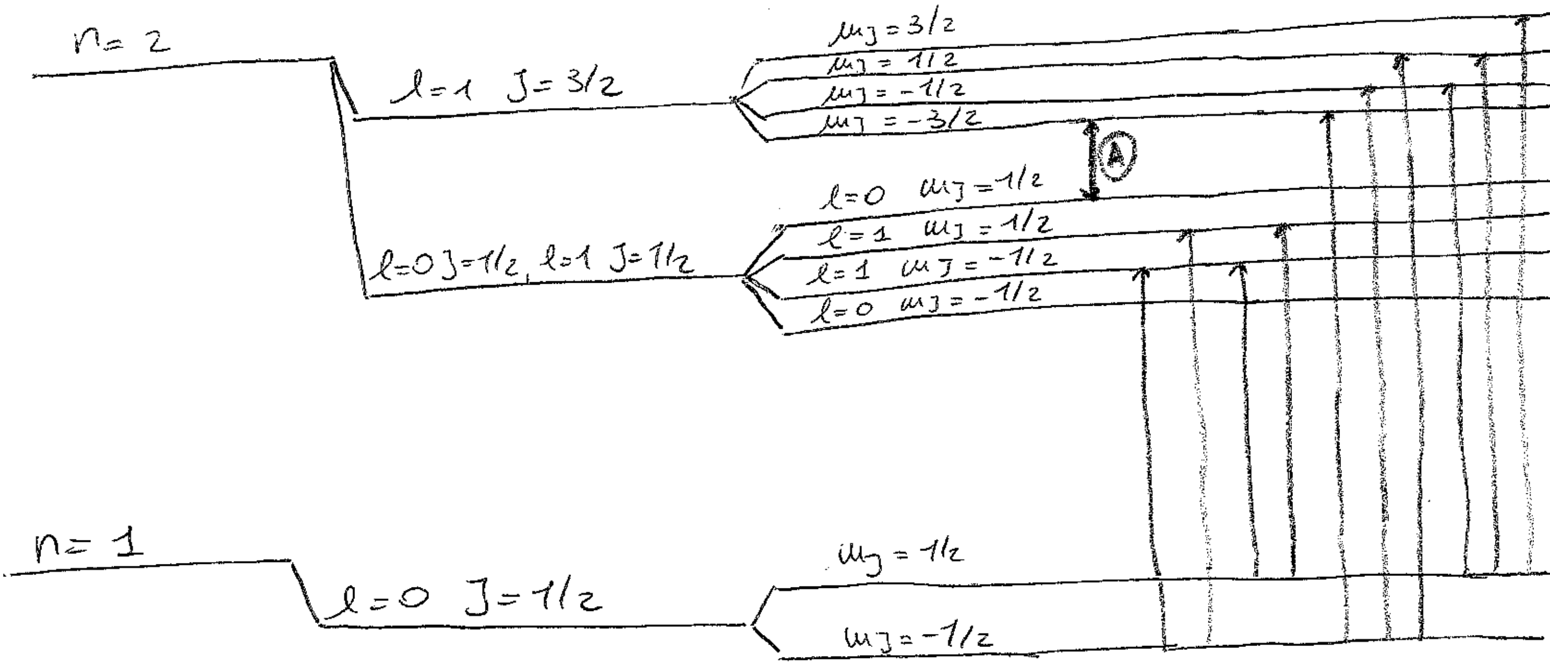
$$\Delta E^{z} = g \mu_B B m_J$$

con
$$g = 1 + \frac{J(J+1)+s(s+1)-l(l+1)}{2J(J+1)} = \begin{cases} \frac{2l+2}{2l+1} & \text{se } J = l+\frac{1}{2} \\ \frac{2l}{2l+1} & \text{se } J = l-\frac{1}{2} \end{cases}$$

e
$$\mu_B = 4.668 \cdot 10^{-5}\ cm^{-1}\ Gauss^{-1}$$
$$= 9.274 \cdot 10^{-24}\ J T^{-1}$$

In totale quindi i livelli energetici avranno tre contributi
$$E = E_n + \Delta E^{fine} + \Delta E^{z}$$

lo schema che ne risulta è



Per veder se siamo in Zeeman anomalo dobbiamo controllare che $\Delta E^z \ll \Delta E^{fine}$ e quindi che il livello $n=2$ $l=0$ $J=1/2$ $m_J=1/2$ e il livello $n=2$ $l=1$ $J=3/2$ $m_J=-3/2$ non si sovrappongono.

Le correzioni di struttura fine sono

$$\Delta E^{fine}(l=1, J=3/2, n=2) = E_2 \frac{(Z\alpha)^2}{4}\left(\frac{2}{3/2+1/2} - \frac{3}{4}\right)$$

$$\Delta E^{fine}(n=2, l=0, J=1/2) = E_2 \frac{(Z\alpha)^2}{4}\left(\frac{2}{1/2+1/2} - \frac{3}{4}\right)$$

$$\Delta E^z(n=2, l=1, J=3/2, m_J=-3/2) = \frac{2+2}{2+1}\mu_B B\left(-3/2\right) =$$

$$= -3\mu_B B = -4201.2 \cdot 10^{-5}\,cm^{-1}$$

$$\Delta E^z(n=2, l=0, J=1/2, m_J=1/2) = 2\mu_B B m_J = \mu_B B = 1400.4$$

la distanza tra i 2 livelli è A ed è data da

$$A = \left[E_2 \frac{(Z\alpha)^2}{4}\frac{1}{4} - 4201.2 \cdot 10^{-5}\right] - \left[E_2\frac{(Z\alpha)^2}{4}\frac{5}{4} + 1400.4 \cdot 10^{-5}\,cm^{-1}\right]$$

$$= E_2\frac{(Z\alpha)^2}{4}\left[\frac{1}{4} - \frac{5}{4}\right] - \left[(4201.2 - 1400.4)\cdot 10^{-5}\,cm^{-1}\right] > 0$$

Quindi i due livelli non si sovrappongono.

A questo punto calcoliamo lo spettro di assorbimento.
Le uniche righe possibili sono quelle con
$l+l'+1$ pari, $\Delta l = \pm 1$ $\Delta J = 0 \pm 1$ $\Delta m_J = 0, \pm 1$

esse illustrate nel disegno.

ESERCIZIO 8 di Esercizi1.pdf

Li^{++} $T = 300K$ $0 \div 8 \cdot 10^5 \, cm^{-1}$ $Z = 3$

Quando l'atomo si trova a una certa temperatura, la prima cosa da verificare è se l'energia termica è sufficiente a popolare anche livelli eccitati superiori al livello fondamentale.
A $T=300K$ la corrispondente energia termica è data da

$$E^{Th} = K_B T = 8.617 \cdot 10^{-5} \cdot 300 \, eV =$$
$$= 69500 \cdot 10^{-5} \cdot 300 \, cm^{-1}$$

dove $K_B = 8.617 \cdot 10^{-5} \, eV \, K^{-1} = 69500 \cdot 10^{-5} \, cm^{-1} K^{-1}$

la differenza tra i livelli energetici con $n=1$ e $n=2$ è data da

$$|\Delta E_{12}| = |\tilde{R}(\infty)| \, 9 \left(1 - \frac{1}{4}\right) = \frac{27}{4} |\tilde{R}(\infty)| = 740729.75 \, cm^{-1}$$

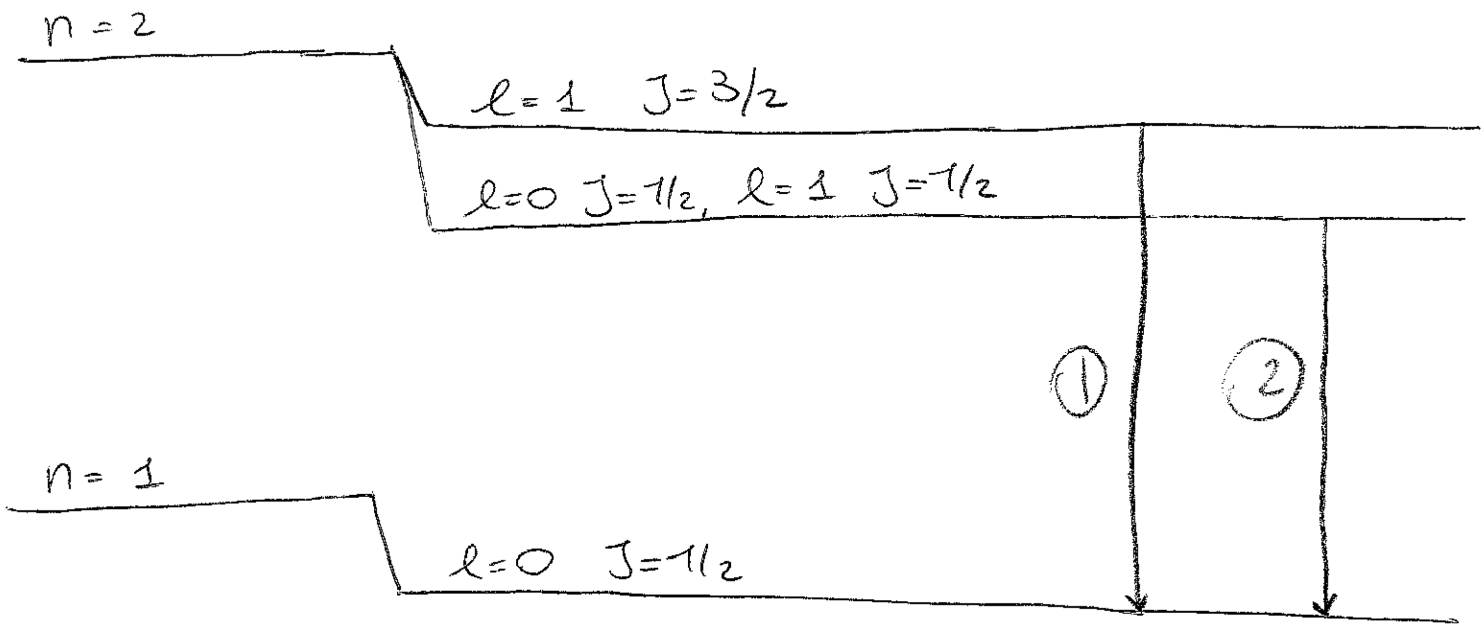
Poichè $K_B T << \Delta E_{12}$ l'unico livello popolato è quello $n=1$

A questo punto vediamo fino a che livello energetico la radiazione e.m. riesca ad eccitare l'atomo.
Poichè $\nu = 0 \div 8 \cdot 10^5 \, cm^{-1}$ il livello E_2 è popolato.
Per il livello E_3, la sua distanza dal livello $n=1$ è

$$|\Delta E_{13}| = |\tilde{R}(\infty)| \, 9 \left(1 - \frac{1}{9}\right) = 8 \, |\tilde{R}(\infty)| = 877896 \, cm^{-1}$$

Quindi la radiazione non è sufficiente ad eccitare anche il livello $n=3$

Lo schema dei livelli energetici è:



Date le regole di selezione in approssimazione di dipolo $l \neq l'+1$ pari, $\Delta l = \pm 1$ $\Delta J = 0, \pm 1$, le possibili transizioni dello spettro di emissione sono 1 e 2 nel disegno

Il potere risolutivo necessario ad osservarle è dato da

$$P.R = \frac{\nu_1 + \nu_2}{2} \frac{1}{\nu_1 - \nu_2}$$

Calcoliamo innanzitutto le righe dello spettro

$$\nu_{2} = \left| E(n=2, l=1, J=1/2) - E(n=1, l=0, J=1/2) \right| =$$

$$= \left| -\frac{9}{4}\tilde{R}(\infty)\left[1 + \frac{(Z\alpha)^2}{2^2}\left(\frac{2}{1/2+1/2} - \frac{3}{4}\right)\right] - \left(-9\tilde{R}(\infty)\right)\left[1 + \frac{(Z\alpha)^2}{1}\left(\frac{1}{1/2+1/2} - \frac{3}{4}\right)\right]\right|$$

$$= 740806 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{1} = \left| E(n=2, l=1, J=3/2) - E(n=1, l=0, J=1/2) \right| =$$

$$= \left| -\frac{9}{4}\tilde{R}(\infty)\left[1 + \frac{(Z\alpha)^2}{2^2}\left(\frac{2}{3/2+1/2} - \frac{3}{4}\right)\right] - \left(-9\tilde{R}(\infty)\right)\left[1 + \frac{(Z\alpha)^2}{1}\left(1 - \frac{3}{4}\right)\right]\right|$$

$$= 740839.857 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Rightarrow P.R = \frac{\nu_1 + \nu_2}{2} \frac{1}{\nu_1 - \nu_2} = 21917.837$$

Esercizio 10

Un gas di atomi di He^+ (elio ionizzato una volta), si trova in una ampolla a T= 2*10^4 K.

a) Quali saranno le energie delle prime tre principali righe di assorbimento in approssimazione di dipolo?

b) Indicare gli stati tra i quali avvengono le transizioni specificando per ogni stato tutti i numeri quantici;

c) Se si dispone di uno spettrometro con un potere risolutivo P.R. =10^5, determinare fino a quale numero quantico principale n della transizione 1s→np e' possibile risolvere il doppietto spin-orbita.

Dati: $R(\infty) = 109737$ cm^{-1}, $k_B = 4.66819 \cdot 10^{-5}$ cm^{-1} Gauss^{-1}, $\alpha = 1/137$.

Esercizio 15

Supponiamo di inviare radiazione em con distribuzione spettrale uniforme (spettro bianco) compresa tra 1 e 8000 A su una ampolla contenente idrogeno atomico a T ambiente. Si elenchino le righe spettrali osservabili in assorbimento specificando quelle che si possono risolvere con uno spettroscopio di potere risolutivo di P.R.=10^3.

Dati: $R(\infty) = 109737$ cm^{-1}, $\alpha = 1/137$.

Esercizio 16

Un campione di atomi di Li^{++} e' eccitato negli stati con n=3.

a) Calcolare la massima lunghezza d'onda associata alla transizione n=3→n=2.

b) Calcolare le lunghezze d'onda associate alla transizione trovata in a) quando gli atomi sono invece sottoposti ad un campo magnetico di 10^3 Gauss.