Esercizio 3

Alla temperatura di 10^3 K un campione di atomi di Litio ionizzato due volte, in un campo magnetico Bz=200 Gauss, è eccitato, via dipolo elettrico, allo stato n=2. La radiazione em di eccitazione è inviata perpendicolarmente al campo Bz e polarizzata parallelemente ad esso. Calcolare, in cm^{-1}, lo spettro di assorbimento della radiazione.

Esercizio 13

Un campione di idrogeno atomico alla temperatura di 1000 K e' immerso in un campo magnetico di 30 T. Gli atomi sono eccitati via dipolo elettrico allo stato n=2. Si chiede: a) di calcolare lo spettro di diseccitazione, includendo i termini di struttura fine; b) le modalità di invio della radiazione em e della sua polarizzazione affinchè lo spettro di diseccitazione mostri un numero minimo di righe c) il potere risolutivo necessario per poter osservare tutte le righe della domanda b).

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 comprese le transizioni metastabili.

Esercizio 15

Supponiamo di inviare radiazione em con distribuzione spettrale uniforme (spettro bianco) compresa tra 1 e 8000 $\mathring{A}$ 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 3 di 'esercizi1.pdf'

$T = 10^3 K$ Li^{++} $B_z = 200$ Gauss $n = 2$

$\hat{K} \perp B_z$ $\hat{\varepsilon} \parallel B_z$

Calcolare spettro di assorbimento

Alla temperatura $T = 10^3 K$ l'energia termica corrispondente è

$$E^T = K_B T = 69500 \cdot 10^{-5} \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} =$$
$$= 69500 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1} = 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 10^3 \text{ J}$$

la differenza di energia tra il livello con numero quantico principale $n=1$ e quello con $n=2$ è

$$|\Delta E_{12}| = R_\infty Z^2 \left(1 - \frac{1}{2^2}\right) = R_\infty \frac{27}{4}$$

Data $R(\infty) = 109737 \text{ cm}^{-1} \Longrightarrow |\Delta E_{12}| = 740724.75 \text{ cm}^{-1}$

$$\Longrightarrow E^T << \Delta E_{12}$$

Quindi solo il livello $n=1$ è popolato prima che l'atomo venga eccitato al livello $n=2$

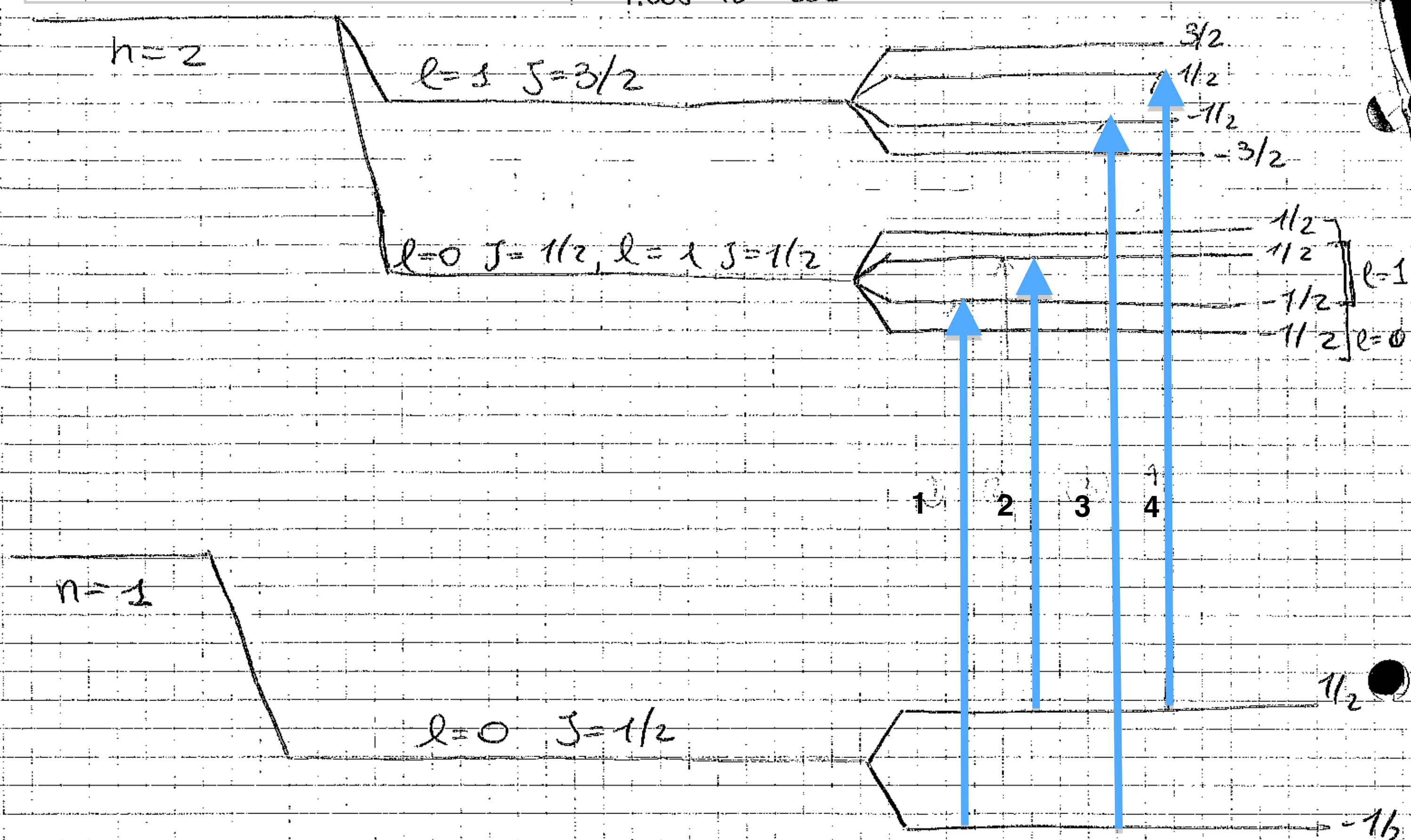
Per determinare i livelli energetici con le relative correzioni dobbiamo verificare se siamo in Zeeman forte, Paschen Back o Zeeman anomalo.

Per farlo convertiamo B in Tesla

$$B = 200 \text{ Gauss} = 200 \cdot 10^{-4} \text{ T}$$

$$\Longrightarrow B << Z^4 T = 3^4 T$$

Quindi sicuramente non siamo in Zeeman forte.
Poichè l'ordine della correzione dovuta al campo magnetico è μB~9.3·10^(-3) cm^(-1) e ΔE(nj)~R(∞)~10^(-4) cm^(-1), ΔE(B)<<ΔE(nj) quindi siamo in Zeeman anomalo.



lo spettro è costruito aggiungendo ai livelli energetici dell'idrogenoide E_n, le correzioni spin-orbita date da

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

e le correzioni di Zeeman anomalo

$$\Delta E^z = g\,\mu_B B\, m_J$$

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

Dalle regole di selezione le transizioni sono

(A) $\ell+\ell'+1$ pari
(B) $\Delta\ell = \pm 1$
(C) $\Delta J = 0, \pm 1$
(D) $\Delta m = 0$

$\Longrightarrow$

(1) $\ell=0, J=1/2, m=-1/2 \rightarrow \ell=1, J=1/2, m=-1/2$
(2) $\ell=0, J=1/2, m=1/2 \rightarrow \ell=1, J=1/2, m=1/2$
(3) $\ell=0, J=1/2, m=-1/2 \rightarrow \ell=1, J=3/2, m=-1/2$
(4) $\ell=0, J=1/2, m=+1/2 \rightarrow \ell=1, J=3/2, m=1/2$

Calcoliamo le righe ①, ②, ③, ④ in cui $\left[\mu_B = 4.668 \cdot 10^{-5}\ cm^{-1}\ G^{-1}\right.$

$$E_1 = -R(\infty)\frac{Z^2}{1^2} = -987633\ cm^{-1} \qquad E_2 = -R(\infty)\frac{Z^2}{2^2} = -\frac{9}{4}R(\infty) = -246908\ cm^{-1}$$

$$\Delta E^{S-O}(n=1, l=0, j=1/2) = E_1\frac{Z^2}{1^2}\alpha^2\left(\frac{1}{1/2+1/2} - 3/4\right) = E_1\alpha^2\frac{9}{4} = 118.396$$

$$\Delta E^{S-O}(n=2, l=1, j=1/2) = E_2\frac{Z^2\alpha^2}{2^2}\left(\frac{2}{1/2+1/2} - \frac{3}{4}\right) = E_2\alpha^2\frac{45}{16} = 36.998$$

$$\Delta E^{S-O}(n=2, l=1, j=3/2) = E_2\frac{Z^2\alpha^2}{2^2}\left(\frac{2}{3/2+1/2} - \frac{3}{4}\right) = E_2\alpha^2\frac{9}{16} = 7.4$$

$$\Delta E^{Z}(n=1, l=0, j=1/2, m_j=-1/2) = 2\mu_B B\left(-1/2\right) = -933.638\cdot 10^{-5}\ cm^{-1}$$

$$\Delta E^{Z}(n=1, l=0, j=1/2, m_j=+1/2) = 2\mu_B B\left(\frac{1}{2}\right) = 933.638\cdot 10^{-5}\ cm^{-1}$$

$$\Delta E^{Z}(n=2, l=1, j=1/2, m_j=-1/2) = \frac{2}{3}\mu_B B\left(-1/2\right) = -311.212\cdot 10^{-5}\ cm^{-1}$$

$$\Delta E^{Z}(\text{''} \qquad \text{''}, m_j=1/2) = \frac{2}{3}\mu_B B\left(1/2\right) = 311.212\cdot 10^{-5}\ cm^{-1}$$

$$\Delta E^{Z}(n=2, l=1, j=3/2, m_j=-1/2) = \frac{4}{3}\mu_B B\left(-1/2\right) = -622.425\cdot 10^{-5}\ cm^{-1}$$

$$\Delta E^{Z}(\text{''} \qquad \text{''}, m_j=+1/2) = \frac{4}{3}\mu_B B\left(+1/2\right) = +622.425\cdot 10^{-5}\ cm^{-1}$$

Poiché $\Delta E^Z \ll \Delta E^{S-O}$ abbiamo la conferma che siamo in Zeeman anomalo.

In totale abbiamo

$$\nu_{①} = \left[E_1 + E_1\alpha^2\frac{9}{4} + 2\mu_B B\left(-1/2\right)\right] - \left[E_2 + E_2\alpha^2\frac{45}{16} + \frac{2}{3}\mu_B B\left(-\frac{1}{2}\right)\right]$$

$$= E_1 + E_1\alpha^2\frac{9}{4} - \mu_B B - E_2 - E_2\alpha^2\frac{45}{16} + \frac{1}{3}\mu_B B =$$

$$= -740806.39 - \frac{2}{3}\mu_B B = -740806.4035$$

$$\nu_{②} = \left[E_1 + E_1\alpha^2\frac{9}{4} + 2\mu_B B\left(\frac{1}{2}\right)\right] - \left[E_2 + E_2\alpha^2\frac{45}{16} + \frac{2}{3}\mu_B B\left(\frac{1}{2}\right)\right] =$$

$$= E_1 + E_1\alpha^2\frac{9}{4} + \mu_B B - E_2 - E_2\alpha^2\frac{45}{16} - \frac{1}{3}\mu_B B = -740806.3910$$

$$\nu_{③} = \left[E_1 + E_1\alpha^2\frac{9}{4} - \mu_B B\right] - \left[E_2 + E_2\alpha^2\frac{9}{16} + \frac{4}{3}\mu_B B\left(-\frac{1}{2}\right)\right] =$$

$$= E_1 + E_1\alpha^2\frac{9}{4} - \mu_B B - E_2 - E_2\alpha^2\frac{9}{16} + \frac{2}{3}\mu_B B =$$

$$= -740835.9962 - \frac{\mu_B B}{3} = -740835.9993\ cm^{-1}$$

$$\nu_{④} = E_1 + E_1\alpha^2\frac{9}{4} + \mu_B B - E_2 - E_2\alpha^2\frac{9}{16} - \frac{2}{3}\mu_B B = -740835.99313$$

1. ESERCIZIO 13 di esercizi1.pdf

- H $T = 1000\,K$ $B = 30T$ $n = 2$

a) Spettro di diseccitazione

b) Modalità di invio della rad. e della sua polarizz. affinché lo spettro abbia il minor numero possibile di righe

c) il PR x osservare tutte le righe di b)

A $T = 1000\,K$ l'energia termica è

$kT = 69\,500 \cdot 10^{-2}\,cm^{-1} = 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 10^{3}\,J$

la differenza di energia tra il livello fondamentale con n° quantico principale $n=1$ e quello con $n=2$ è

$$|\Delta E_{12}| = R(\infty) Z^2 \left(1 - \frac{1}{2^2}\right) = R(\infty)\frac{3}{4} = 82302.75\,cm^{-1}$$

quindi prima che l'atomo sia eccitato, poiché $kT \ll \Delta E_{12}$, solo $n=1$ è popolato

- Verifichiamo se siamo in Zeeman normale, anomalo o in Paschen-Back

$B = 30T \Rightarrow B > Z^4\,T = 1T$

Per controllare se siamo in Zeeman normale o in Paschen-Back calcoliamo le correzioni spin orbita e del campo magnetico e confrontiamole

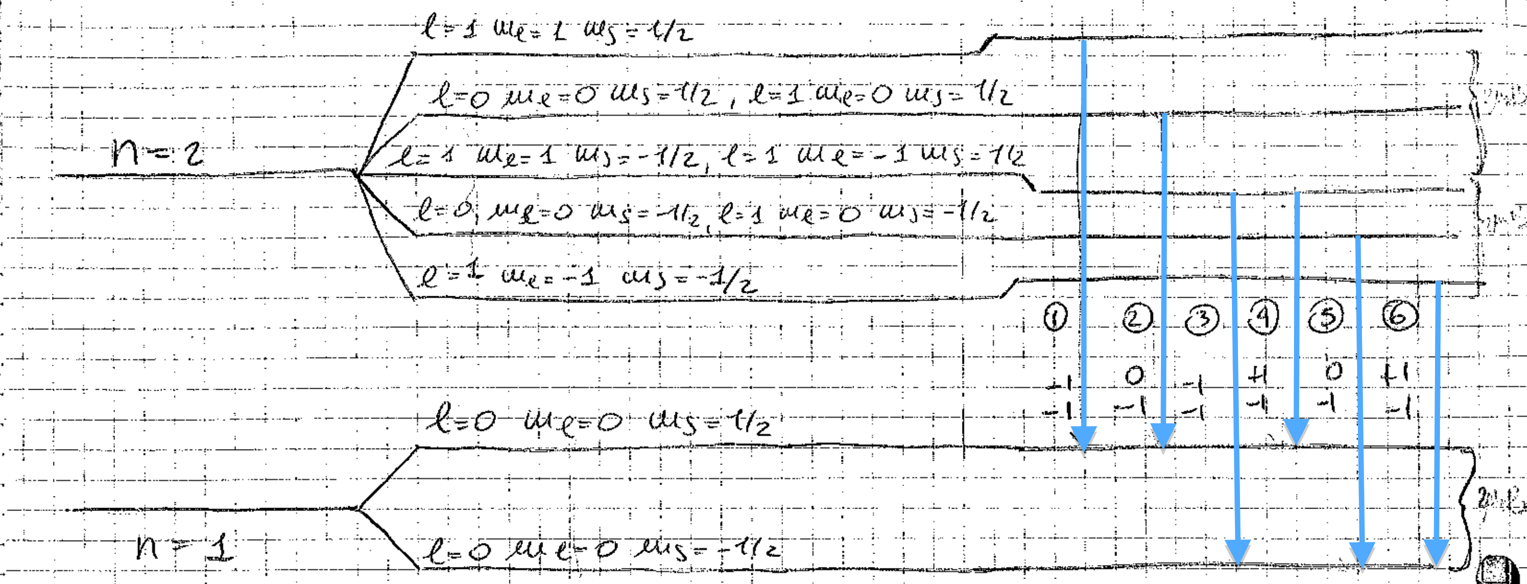
~~correzioni dovute al campo magnetico x forte debole:~~

$\cancel{\Delta E^{z+} = g \mu_B B m_j}$ ~~con~~ $\cancel{g = \frac{2l+2}{2l+1}}$ ~~se~~ $\cancel{j = l + \frac{1}{2}}$

$\cancel{\frac{2l}{2l+1}}$ ~~se~~ $\cancel{j = l - \frac{1}{2}}$

lo spettro considerando solo il campo magnetico è quindi l'effetto Zeeman normale è dato dalle correzioni

$$\Delta E^{ZF} = \mu_B B \left(m_\ell + 2 m_s\right)$$



le correzioni Paschen-Back dello spin-orbita sono date da

$$\Delta E = \lambda_{n\ell}\, m_\ell m_s \qquad \ell \neq 0 \qquad \text{con} \quad \lambda_{n\ell} = -\frac{\alpha^2 Z^2 E_n}{n} \frac{1}{\ell(\ell+1/2)(\ell+1)}$$

$$\Delta E = 0 \qquad \ell = 0$$

Queste correzioni tolgono la degenerazione in ℓ. Verifichiamo se sono apprezzabili o trascurabili

$$\lambda_{21} = -\frac{\alpha^2 Z^2}{2} E_2 \frac{1}{1(1+1/2)(1+1)} = -\frac{\alpha^2}{2} E_2 \frac{1}{3} > 0$$

con $E_2 = -\tilde{R}(\infty)\frac{1}{4}$

Il testo richiede di includere le correzioni S-O. Verifichiamo che siano apprezzabili. Il massimo splitting dovuto al campo forte è dato da

$$\Delta E(m_\ell = 1, m_s = 1/2, \ell = 1) = \mu_B B\, 2 = 4.66819 \cdot 10^{-1} \cdot 30 \cdot 2 =$$

$$= 28.009 \text{ cm}^{-1}$$

Lo splitting più piccolo dovuto alle correzioni Paschen-Back è dato da

$$\Delta E = \lambda_{21}\, 1 \cdot \frac{1}{2} = -\frac{\alpha^2}{2}\left(-\frac{\tilde{R}(\infty)}{4}\right)\frac{1}{3}\,\frac{1}{2} =$$

$$= 0.1218 \text{ cm}^{-1}$$

Le correzioni [illegible] sono apprezzabili. Le transizioni possibili sono:

$\Delta l = \pm 1 \quad \Delta m_s = 0 \quad \Delta m_l = 0, \pm 1$

Si noti che senza le correzioni Paschen Back, lo spettro di diseccitazioni avrebbe tre gruppi di righe ognuno composto dalle due transizioni corrispondenti rispettivamente a $\Delta m_l = 0, \pm 1$ in quanto lo splitting non dipende da n, e la distanza tra livelli con m_s uguale e opposto è uguale e opposta e $\Delta m_s = 0$

b) Per osservare un numero minimo di righe dobbiamo identificare la transizione in cui le righe sono distinte. Infatti:

se $k \perp B$ e $\mathcal{E} \parallel z$ le uniche due transizioni possibili sono quelle con $\Delta m_l = 0$ cioè la 2 e la 5 le righe corrispondenti tuttavia sono identiche, infatti

$$\nu_{2} = \Delta E_{12} - \mu_B B + \mu_B B = \Delta E_{12}$$
$$\nu_{5} = \Delta E_{12} + \mu_B B - \mu_B B = \Delta E_{12}$$

se $k \perp B$ e $\mathcal{E} \in XY \perp B$ le uniche transizioni possibili sono quella con $\Delta m_l = \pm 1$ cioè la 1, 3, 4, 6 quindi sicuramente non sono il numero minimo di righe che possiamo avere nello spettro

se $k \parallel B$ e $\mathcal{E}$ è Right Handed le transizioni possibili sono quelle con $\Delta m_l = +1$ cioè la 4 e la 6
In questo caso le 2 righe sono distinguibili, infatti

$$\nu_{4} = \Delta E_{12} - \mu_B B - \left| \Delta E^{P\text{-}B} (l=1, m_l = 1, m_s = -1/2) \right|$$
$$\nu_{6} = \Delta E_{12} + \mu_B B - 2\mu_B B + \left| \Delta E^{P\text{-}B} (l=1, m_l = -1, m_s = -1/2) \right|$$

Notiamo che

$$\left| \Delta E^{P\text{-}B} (l=1, m_l = 1, m_s = -1/2) \right| = \left| \lambda_{21} \cdot 1 \cdot (-1/2) \right|$$
$$\left| \Delta E^{P\text{-}B} (l=1, m_l = -1, m_s = -1/2) \right| = \left| \lambda_{21} \cdot (-1) \cdot (-1/2) \right|$$

Complessivamente

$$\nu_{4} = \Delta E_{12} - \mu_B B - \frac{\lambda_{21}}{2}$$
$$\nu_{6} = \Delta E_{12} - \mu_B B + \frac{\lambda_{21}}{2}$$

Infine se $k \parallel B$ e ε è Left-Handed le transizioni sono quelle con $\Delta m_\ell = -1$ cioè la 1 e la 3 date da

$$\nu_{1} = \Delta E_{12} - \mu_B B + 2\mu_B B + \left|\Delta E^{P-B}(\ell=1, m_\ell=1, m_j = 1/2)\right|$$
$$\nu_{3} = \Delta E_{12} + \mu_B B - \left|\Delta E^{P-B}(\ell=1, m_\ell=1, m_j=-1/2)\right|$$

$$\Rightarrow \quad \nu_{1} = \Delta E_{12} + \mu_B B + \frac{\lambda_{21}}{2}$$
$$\nu_{3} = \Delta E_{12} + \mu_B B - \frac{\lambda_{21}}{2}$$

Quindi per osservare un numero minimo di righe pari a 2 la radiazione deve essere parallela a B e polarizzata Left-Handed o Right Handed

Nel caso Left-Handed il potere risolutivo è

$$\frac{\nu_{1}+\nu_{3}}{2}\,\frac{1}{\nu_{1}-\nu_{3}} = \frac{2\Delta E_{12}+2\mu_B B}{2}\,\frac{1}{\lambda_{21}}$$

Nel caso Right-Handed è

$$\frac{\nu_{4}+\nu_{6}}{2}\,\frac{1}{|\nu_{4}-\nu_{6}|} = \frac{2\Delta E_{12}-2\mu_B B}{2}\,\frac{1}{\lambda_{21}}$$

Poiché $\Delta E_{12} = R(\infty)\,\frac{3}{4} = 82302.75\ \mathrm{cm}^{-1}$

$\mu_B B = 4.66819 \cdot 10^{-1} \cdot 30\ \mathrm{cm}^{-1} = 14.0045\ \mathrm{cm}^{-1}$

$\lambda_{21} = -\frac{\alpha^2}{6} E_2 = 0.2936\ \mathrm{cm}^{-1}$

PR(L-H) = 337 917.71 PR(R-H) = 337 802.73

Esercizio 15

A T ambiente gli atomi di idrogeno sono tutti nello stato fondamentale. Quindi in assorbimento osserveremo solo le righe

$$1s \to np \quad n > 1$$

L'energia della radiazione e' $\hbar\omega = \hbar ck = \frac{hc}{\lambda}$ La quantita' $hc = 1.2398 * 10^{-6} eVm = 12398 eV\mathring{A}$. Dunque la radiazione inviata ha energia compresa tra $1.549 < E < 12398$ eV o corrispondentemente (dividendo per 27.2114) $0.057 < E < 4770$ a.u. In questo interavallo di energie e' compresa anche la ionizzazione dell' elettrone

$$E_\infty - E_{1s} = \frac{1}{2} \; a.u.$$

e la transizione di piu' bassa energia

$$E_{2p} - E_{1s} = \frac{1}{2} - \frac{1}{8} = 0.25 \; a.u.$$

Quindi, verranno osservate tutte le transizioni possibili $1s \to np \quad n > 1$

La interazioni fini modificano i livelli energetici secondo questa formula

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

La differenza di energia del doppietto nel caso $j = 3/2$ e $j = 1/2$ (possibili valori quando $l = 1$) e' dunque data da

$$\Delta E_{fini}(n, l = 1) = E_n \left[\frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left(\frac{n}{1/2} - \cancel{\frac{3}{4}} \right) \right] - \left[\frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left(\frac{n}{3/2} - \cancel{\frac{3}{4}} \right) \right] =$$

$$E_n \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left[2n - \frac{2n}{3} \right] = E_n \frac{4}{3} \frac{(Z\alpha)^2}{n}$$

Quindi per poter essere risolta

$$\frac{\Delta E_{fini}(n, l = 1)}{E_n - E_1} = \frac{|E_n|}{E_n - E_1} \frac{4}{3} \frac{\alpha^2}{n} > 10^{-3}$$

Poiche'

$$\frac{|E_n|}{E_n - E_1} = \frac{\frac{1}{2n^2}}{-\frac{1}{2n^2} - \frac{1}{2}} = \frac{1}{n^2-1}$$

$$\frac{1}{n^2-1}\frac{4}{3}\frac{\alpha^2}{n} > 10^{-3}$$

Per quel che riguarda le transizioni $1s \to np$, potremo risolvere le transizioni fino a che

$$\frac{|\Delta E_{n+1,n}|}{|E_n|} > 10^{-3} \quad \to \frac{-\frac{1}{2(n+1)^2} + \frac{1}{2n^2}}{\frac{1}{2} - \frac{1}{2n^2}} > 10^{-3} \quad \to \frac{(n+1)^2 - n^2}{(n^2-1)(n+1)^2} > 10^{-3}$$

trascurando 1 rispetto ad n (per velocizzare i calcoli)

$$\frac{n}{2n^4} > 10^{-3} \quad \to (m+1) > 10^{-3}m^2$$

Esercizio 7

Un campione di atomi di idrogeno a 3000 K e' immerso in un campo magnetico di 100 Gauss. Sul campione viene inviata, parallelemente al campo, della radiazione em con spettro compreso tra 70.000 e 95.000 cm^{-1}. Calcolare in cm^{-1} lo spettro di assorbimento del campione.

Esercizio 19

Un campione gassoso di idrogeno atomico a 1500 K e' sotto l'azione di un campo magnetico di 70 kGauss. Sul campione si invia della radiazione em con spettro compreso tra 0 e $95 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}. Si domanda:

a) tra quali stati elettronici si ha assorbimento;

b) qual'è il potere risolutivo necessario per potere osservare completamente lo spettro di emissione;

c) sotto quali condizioni la struttura fine dello spettro in b) sarebbe irrisolta, indipendentemente dal potere risolutivo dello strumento con cui è misurato lo spettro.

Esercizio 11

Osservando la transizione 1s-2p in assorbimento in campo magnetico dell'elio ionizzato, vengono osservate 4 righe. Lo splitting tra coppie di righe e' dell' ordine di 0.25 cm^{-1}. Cosa si puo' dire del ruolo del campo magnetico e della polarizzazione della luce incidente ? Se si fosse osservata la 1s-2$p_{1/2}$ e si fossero anche li' osservate 4 righe che si potrebbe concludere? Stimare il valore del campo magnetico per il quale lo splitting del livello 2$p_{1/2}$ e' di 0.25 cm^{-1}.