

## Esercizio 6

Un fascio di atomi di He a temperatura ambiente viene eccitato localmente sino allo stato  $(1s)(2p)$ . Se il rapporto fra gli integrali Coulombiani  $J$  dei primi due stati eccitati e' pari a 1.1 (i.e.  $J(1s)(2p) = 1.1J(1s)(2s)$ ) e quello fra gli integrali di scambio  $K$  e' 2 ( $K(1s)(2s) = 2K(1s)(2p)$ ), calcolare le energie dei livelli  $1s2p$ .

Dati:  $K(1s)(2p)=1024 \text{ cm}^{-1}$ ;  $J(1s)(2s)=75655 \text{ cm}^{-1}$

## Esercizio A

Un campione di atomi di elio si trova a temperatura ambiente  $T=300 \text{ K}$ . Le energie degli stati eccitati fino a  $1s2p$  rispetto allo stato fondamentale  $1^1S_0$  sono note. Supponendo che l'atomo di elio sia descritto con buona approssimazione dall'accoppiamento LS:

1) Assegnare i dati forniti ai rispettivi livelli energetici;

2) Calcolare l'integrale Coulombiano  $I_{1s2s}$  e l'integrale di scambio  $K_{1s2s}$ .

Dati: le energie che separano i vari livelli dallo stato fondamentale sono  $159850.32 \text{ cm}^{-1}$ ,  $166271.7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $169081.14 \text{ cm}^{-1}$ ,  $169081.19 \text{ cm}^{-1}$ ,  $169082.19 \text{ cm}^{-1}$ ,  $171129.15 \text{ cm}^{-1}$ ;  $E_{ion} = 24.6 \text{ eV}$ ;  $k_B = 69500 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$

## Esercizio 1

Calcolare gli integrali coulombiani e di scambio per lo stato fondamentale e le prime due configurazioni eccitate del Be. Si supponga che il livello  $2^3P_1$  sia più legato in energia di  $0.3A$  (con  $A$  la costante spin-orbita) rispetto al livello che si avrebbe in assenza della perturbazione spin-orbita.

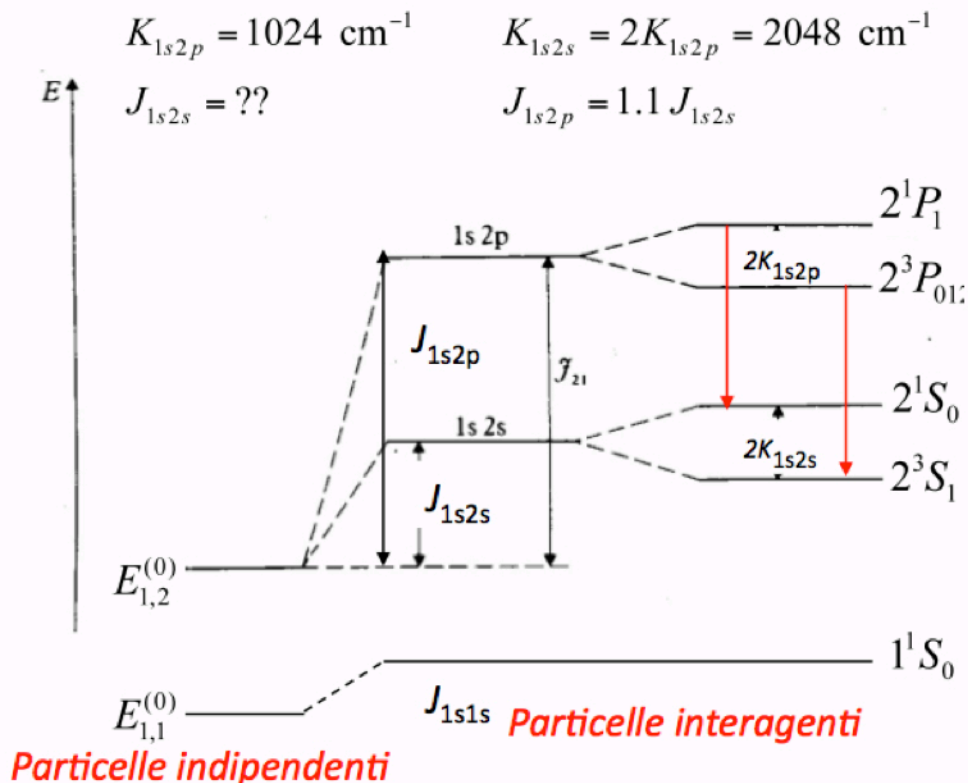
Dati: le energie che separano i vari livelli dallo stato fondamentale sono  $2^3P_0 = 21979.43 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2^3P_1 = 21980.11 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2^3P_2 = 21981.47 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2^1P_1 = 42565.3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3^3S_1 = 52082.07 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3^1S_0 = 54677.2 \text{ cm}^{-1}$ ;  $E_{ion}=75192.29 \text{ cm}^{-1}$ ;  $R(\infty)=109737 \text{ cm}^{-1}$ .

## Esercizio 4

Lo stato fondamentale del magnesio e'  $( ) (3s)^2$ . La prima configurazione eccitata e'  $( ) 3s3p$  e la seconda  $( ) 3s4s$ . Per queste configurazioni vale la regola di Hund ed i multipletti sono regolari. Determinare i livelli energetici fino alla terza configurazione eccitata.

## Esercizio 6

Lo schema dei livelli è rappresentato in figura:



Per calcolare l'energia del livello  $1s2s$  usiamo la formula

$$E_{1s2s} = -Z^2R \left( 1 + \frac{1}{4} \right) + J_{1s2s} \pm K_{1s2s}$$

mentre per quella del  $2s2p$  abbiamo

$$E_{1s2p} = -Z^2R \left( 1 + \frac{1}{4} \right) + J_{1s2p} \pm K_{1s2p}$$

Sostituendo i dati del problema (in  $\text{cm}^{-1}$ )

$$E_{1s2s} = -5 * 109737 + 75655 \pm 2048$$

mentre per quella del  $2s2p$  abbiamo

$$E_{1s2p} = -5 * 109737 + 75655 * 1.1 \pm 1024$$

Per cui  $E(2^1S_0) = -470982 \text{ cm}^{-1}$  e  $E(2^3S_1) = -475078 \text{ cm}^{-1}$ .

Per cui  $E(2^1P_1) = -464440 \text{ cm}^{-1}$  e  $E(2^3P_{012}) = -466488 \text{ cm}^{-1}$ .



# ESERCIZIO (A)

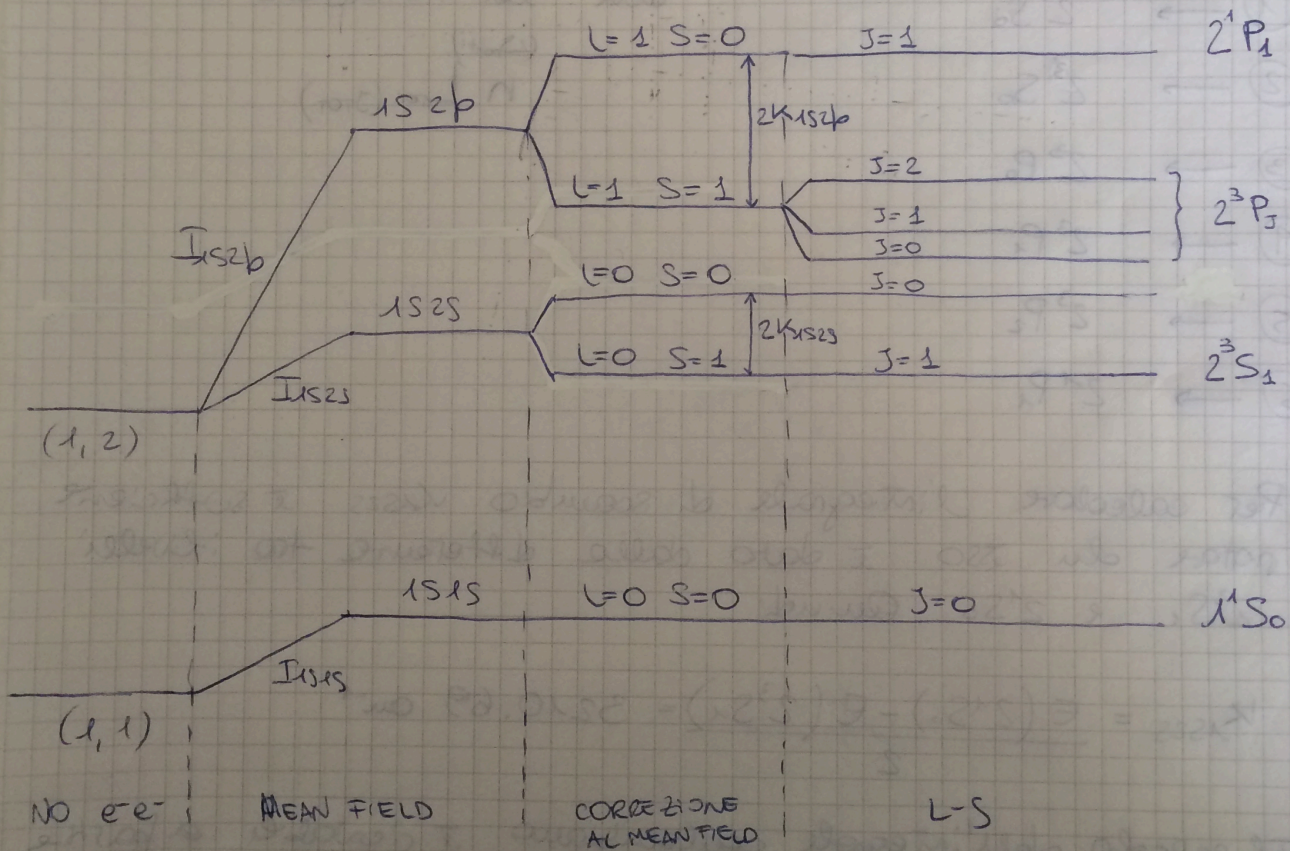
$h_e \quad T = 300 \text{ K}$

A  $T = 300$  l'energia termica è data da

$$E^{\text{th}} = k_B T = 69500 \cdot 10^{-5} \cdot 300 \text{ au}^{-1} = 208,5 \text{ au}^{-1}$$

Poiché la riga  $1s^2$  piccola (1)  $\Rightarrow E_{\text{th}}$  l'unico livello popolato è quello fondamentale

In accoppiamento LS, i livelli energetici sono costruiti a partire da quelli imperturbati in cui vengono trattate le interazioni elettrone-elettrone applicando successivamente l'approssimazione di campo medio, le correzioni al campo medio e l'accoppiamento LS.



L'approssimazione di campo medio introduce lo splitting legato ai numeri quantici di singolo elettrone  $n_1, l_1, n_2, l_2$  attraverso gli integrali coulombiani



La correzione al centro medio introduce degli splitting dipendenti da  $L_{TOT}$  e  $S_{TOT}$  fatti secondo le regole di Hund. Infine l'accoppiamento L-S introduce gli splitting legati al numero quantico  $J$  dati da

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

dove  $A$  è la costante di spin-orbita.

Se  $A > 0$  i multipletti sono regolari, se  $A < 0$  sono detti multipletti invertiti. In questo caso  $A > 0$

l'assegnazione dei livelli energetici dati è quindi la seguente

- ①  $\rightarrow 1^1S_0$
  - ②  $\rightarrow 2^3S_1$
  - ③  $\rightarrow 2^1S_0$
  - ④  $\rightarrow 2^3P_0$
  - ⑤  $\rightarrow 2^3P_1$
  - ⑥  $\rightarrow 2^3P_2$
  - ⑦  $\rightarrow 2^1P_1$
- dove la notazione è  ${}^{(2S_{TOT}+1)}nL_{TOT}(J_{TOT})$

Per calcolare l'integrale di scambio  $K_{1s2s}$  è sufficiente notare che esso è dato dalla differenza tra i livelli  $2^3S_1$  e  $2^1S_0$ . Quindi:

$$K_{1s2s} = \frac{E(2^1S_0) - E(2^3S_1)}{2} = 3210.69 \text{ cm}^{-1}$$

Il calcolo dell'integrale coulombiano è ricavabile a parte dai energie di prima ionizzazione. Abbiamo infatti che

$$E(\text{He}^+) - E(1^1S_0) = E_{\text{ion}}$$

da cui

$$E(\text{He}^+) - E(2^1S_0) = E_{\text{ion}} - 166271.7$$

$$\Rightarrow - (Z^2 R(\infty)) - [-Z^2 R(\infty) (1 + \frac{1}{4}) + J_{1s2s} + K_{1s2s}] = E_{\text{ion}} - 166271.7$$

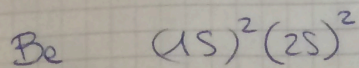


Quindi:

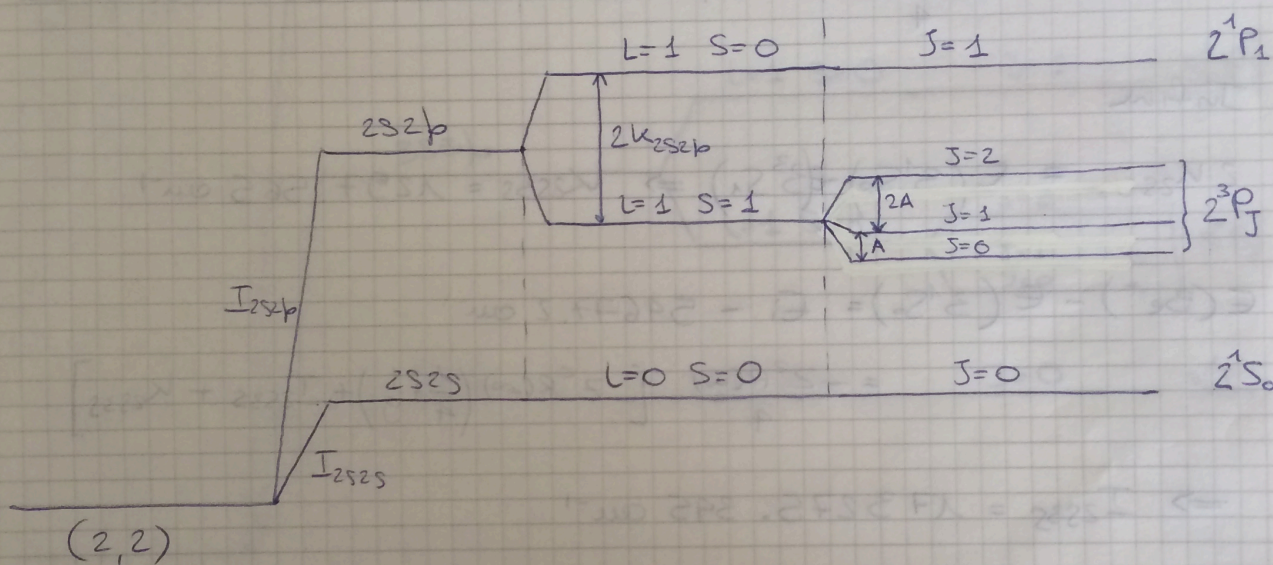
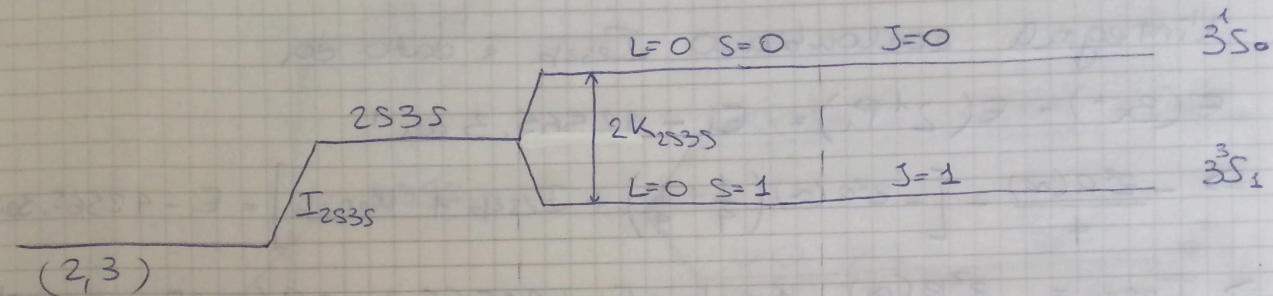
$$T_{1s2s} = -E_{ion} + 166271.7 + \frac{Z^2 R(\infty)}{4} - K_{1s2s} =$$
$$= 74389.01 \text{ au}^{-1}$$



# ESERCIZIO (1)



Il livello fondamentale e le prime due configurazioni eccitate del berillio in accoppiamento LS sono



Per calcolare gli integrali coulombiani e di scambio, la prima cosa da calcolare è la costante di spin-orbita  $A$ . Valuti

$$\Delta E^{LS}(J) = \frac{1}{2} A [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

$$E(2^3P_1) - E(2^3P_0) = A = 0.68 \text{ au}^{-1}$$

Sfruttando l'energia di prima ionizzazione sappiamo che

$$E(\text{Be}^+) - E(2^1S_0) = E_{\text{ion}} = -\frac{Z^2 R(\infty)}{4} - \left[ -\frac{Z^2 R(\infty)}{4} \left( \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \right) + I_{2s2s} \right] = \frac{Z^2 R(\infty)}{4} - I_{2s2s}$$

$$\Rightarrow I_{2s2s} = 363755.71 \text{ au}^{-1}$$



L'integrale di scambio  $K_{2s2p}$  è dato da:

$$2K_{2s2p} = E(2^1P_1) - E(2^3P_1) - 0.3A$$

$$\Rightarrow K_{2s2p} = 10292.493 \text{ cm}^{-1}$$

L'integrale coulombiano  $I_{2s2p}$  è dato da

$$E(\text{Be}^+) - E(2^1P_1) = E_i - 42565.3 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Rightarrow -\frac{Z^2R(\infty)}{4} - \left[ -Z^2R(\infty) \left( \frac{1}{9} + \frac{1}{4} \right) + I_{2s2p} + K_{2s2p} \right] = E_i - 42565.3 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Rightarrow I_{2s2p} = \frac{Z^2R(\infty)}{4} - K_{2s2p} - E_i + 42565.3 = 396028.517 \text{ cm}^{-1}$$

In fine

$$2K_{2s3s} = E(3^1S_0) - E(3^3S_1) \Rightarrow K_{2s3s} = 1297.565 \text{ cm}^{-1}$$

$$E(\text{Be}^+) - E(3^1S_0) = E_i - 54677.2 \text{ cm}^{-1}$$

$$= -\frac{Z^2R(\infty)}{4} - \left[ -Z^2R(\infty) \left( \frac{1}{4} + \frac{1}{9} \right) + I_{2s3s} + K_{2s3s} \right]$$

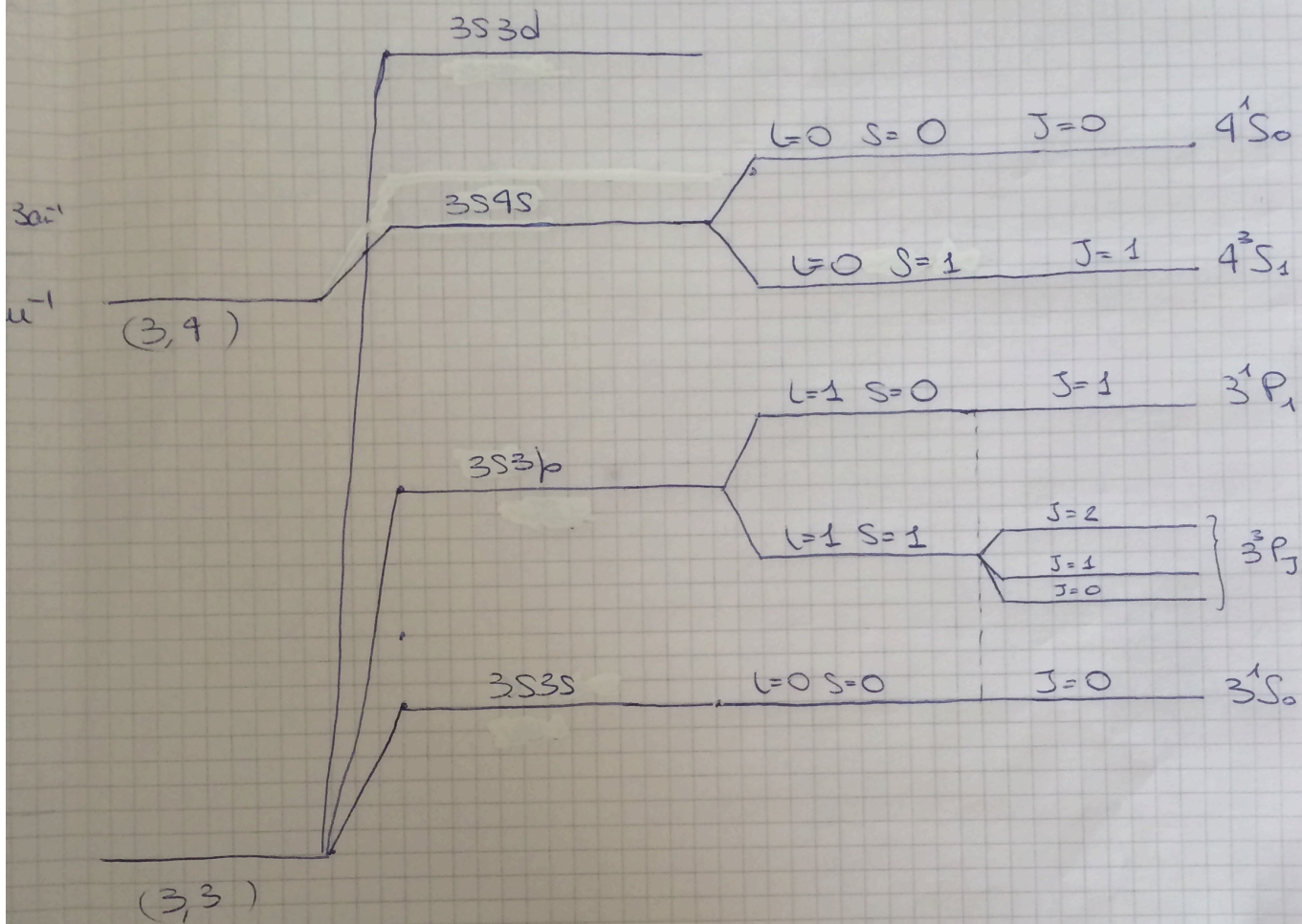
$$\Rightarrow I_{2s3s} = 173275.395 \text{ cm}^{-1}$$



ESERCIZIO (4)

Mg  $(\ ) (3s)^2 \quad 3s3p \quad 3s4s$

In approssimazione LS i livelli energetici sono



## Esercizio 5

Lo schema degli stati a piu' alta energia (stati meno legati) del carbonio nella configurazione  $(1s)^2(2s)^2(nl)(n'l')$  comprende due gruppi di livelli, uno con energie  $78301 \text{ cm}^{-1}$ ,  $78307 \text{ cm}^{-1}$ ,  $78316 \text{ cm}^{-1}$  e l'altro con energie  $79311 \text{ cm}^{-1}$ ,  $79319 \text{ cm}^{-1}$ ,  $79323 \text{ cm}^{-1}$  (l'energia dello stato fondamentale e' stata posta uguale a zero). Il primo gruppo e' un multipletto regolare mentre l'altro e' invertito. Identificare i valori di L, S e J per questi livelli.

## Esercizio 18

I livelli energetici dell'elio della configurazione  $(n_1=1, n_2=2)$  distano dallo stato fondamentale (trascurando lo spin-orbita) di  $\nu_1=159\,850 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2=166\,271 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3=169\,081 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_4=171\,129 \text{ cm}^{-1}$ . Supponendo che l'energia dello stato fondamentale possa essere calcolata perturbativamente al 1° ordine, si valutino gli integrali coulombiani della configurazione  $(n_1=1, n_2=2)$ .