Esercizi MQII - 4

Problema

(i) Trovare tutti i possibili termini spettrali (L, S) per i tre elettoni equivalenti nello strato $(n, 1)$.

(ii) Applicare la regola di Hund e dire qual'è il termine (L, S) con l'energia più bassa.

(iii) Verificare, nel caso di elementi con tre elettroni equivalenti di valenza in onda p (dire quali), che i numeri quantici globali dello stato fondamentale dell'atomo corrisponde infatti a (L, S) trovato al punto (ii).

(iv) Ripetere l'analisi per gli elementi che hanno due elementi di valenza in uno strato con $\ell = 1$.

Soluzione

Problema 1.

(i) $S = \frac{3}{2}$ o $\frac{1}{2}$, mentre il momento angolare orbitale totale può prendere i valori $L = 0, 1, 2, 3$. $L = 3$ (la funzione d'onda orbitale totalmente simmetrica) è esclusa dall'impossibilità di costruire una funzioine d'onda di spin totalmente antisimmetrica.

- $S = \frac{3}{2}$ (spin totalmente simmetrica). La funzione d'onda orbitale deve essere totalmente antisimmetrica. Il determinante di Slater con $p_1 = \psi_1^{\uparrow}$, $p_2 = \psi_0^{\uparrow}$, $p_3 = \psi_{-1}^{\uparrow}$ corrisponde ad uno stato di $L = 0$. $\therefore$ $(L, S) = (0, \frac{3}{2})$ oppure

$$^4S_{3/2}.$$

  Ci sono 4 stati.

- Per $S = \frac{1}{2}$ lo stato di spin è di simmetria mista:

$$\ydiagram{2,1}\,, \tag{1}$$

  anche la funzione d'onda orbitale è dello stesso tipo. Per questi ultimi, la tabella di Young non determina univocamente il valore di L, ma si possono facilmente costruire gli stati di L definiti. Per es., lo stato pù alto del gruppo $(L, S) = (2, \frac{1}{2})$, i.e., con $L_z = 2$; $S_z = \frac{1}{2}$, è costruito col determinante di Slater con $p_1 = \psi_1^{\uparrow}$, $p_2 = \psi_0^{\uparrow}$, $p_3 = \psi_1^{\downarrow}$,

$$\begin{aligned}
\Psi^{(2,\frac{1}{2})}_{L_z=2;\,S_z=\frac{1}{2}} &= \frac{1}{\sqrt{6}}\,[\,\psi_1^{\downarrow}(1)\,(\psi_1^{\uparrow}(2)\psi_0^{\uparrow}(3) - \psi_0^{\uparrow}(2)\psi_1^{\uparrow}(3)\,) \\
&- \psi_1^{\downarrow}(2)\,(\psi_1^{\uparrow}(1)\psi_0^{\uparrow}(3) - \psi_0^{\uparrow}(1)\psi_1^{\uparrow}(3)\,) \\
&+ \psi_1^{\downarrow}(3)\,(\psi_1^{\uparrow}(1)\psi_0^{\uparrow}(2) - \psi_0^{\uparrow}(1)\psi_1^{\uparrow}(2)\,)\,]
\end{aligned} \tag{2}$$

  Lo strato $(L, S) = (2, \frac{1}{2})$ può dare luogo a due termini spettrali

$$^2D_{5/2}, \qquad ^2D_{3/2}.$$

  Ci sono 10 stati.

- $(L, S) = (1, \frac{1}{2})$ Gli stati di questo gruppo si possono ottenere costruendo $\Psi^{(1,\frac{1}{2})}_{L_z=1;\,S_z=\frac{1}{2}}$ di modo che sia ortogonale a

$$L_-\Psi^{(2,\frac{1}{2})}_{L_z=2;\,S_z=\frac{1}{2}} \propto \Psi^{(2,\frac{1}{2})}_{L_z=1;\,S_z=\frac{1}{2}} \tag{3}$$

  I 6 stati di $(L, S) = (1, \frac{1}{2})$ danno luogo ai due termini spettrali

$$^2P_{3/2}, \qquad ^2P_{1/2}.$$

- $S = \frac{1}{2}$, $L = 0$ può essere escluso, poiché $L = 0$ corrisponde alla tabella di Young

$$\ydiagram{1,1,1} \tag{4}$$

  (una funzione d'onda con una sola componente) mentre quello di spin è del tipo (1): non è possibile costruire la funzione d'onda totalmente antisimmetrica.

In tutto, questi $4+10+6=20$ stati esauriscono tutti i ${}_6C_3$ modi per scegliere tre stati diversi da

$$\psi_1^{\uparrow}, \quad \psi_1^{\downarrow}, \quad \psi_0^{\uparrow}, \quad \psi_0^{\downarrow}, \quad \psi_{-1}^{\uparrow}, \quad \psi_{-1}^{\downarrow}. \tag{5}$$

(ii) Lo strato di maggiore S è quello di $(L,S) = (0, \frac{3}{2})$.

(iii) Infatti gli elementi con tre elettroni equivalenti nella valenza, con la configurazione elettronica $\ldots np^3$,

$$N, \quad P, \quad As, \quad Sb \quad Bi, \tag{6}$$

hanno tutti lo stato fondamentale

$${}^4S_{3/2}. \tag{7}$$

(iv) Un'analoga considerazione porta a concludere che lo stato fondamentale degli elementi con due elettroni equivalenti nella valenza con $\ell = 1$,è in uno stato $(L,S) = (1,1)$. Essendo questi atomi "normali" (lo strato occupato meno della metà), lo stato fondamentale ha il minimo possibile valore di J, i.e.,

$${}^3P_0, \tag{8}$$

come effettivamente avviene nelgi elementi

$$C, \quad Si, \quad Ge, \quad Sn, \quad Pb \tag{9}$$