

Metalli alcalini: spettri ottici

1 Rimozione della degenerazione. Aspetti quantitativi

1 Regole di selezione. Giustificazione.

Possiamo introdurre un **numero quantico principale** “**efficace**” nel modo seguente:

$$E_{n,l} = -R_{alc} hc \frac{1}{n_{eff}^2} = -R_{alc} hc \left(\frac{1}{[n - \Delta(n,l)]^2} \right)$$

dove R_{alc} dipende dal metallo considerato

$n_{eff} = n - \Delta(n,l)$ è un numero quantico non intero

$\Delta(n,l)$ è il **difetto quantico**

Difetto quantico per lo spettro dell'atomo di sodio (valori empirici)

Tabella 11.2

Difetto quantico $\Delta(n, l)$ per lo spettro dell'atomo di Na (valori empirici)

Termine		$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = 7$	$n = 8$
<i>s</i>	$l = 0$	1,373	1,357	1,352	1,349	1,348	1,351
<i>p</i>	1	0,883	0,867	0,862	0,859	0,858	0,857
<i>d</i>	2	0,010	0,011	0,013	0,011	0,009	0,013
<i>f</i>	3	—	0,000	- 0,001	- 0,008	- 0,012	- 0,015

Serie spettrali e difetto quantico

Serie principale, transizioni dal livello **p** al livello **s**

$$\tilde{\nu}_p = R_{Na} hc \left(\frac{1}{[n_0 - \Delta(n_0, 0)]^2} - \frac{1}{[n - \Delta(n, 1)]^2} \right) \quad n \geq n_0, n_0 = 3$$

Serie netta, transizioni dal livello **s** al livello **p**

$$\tilde{\nu}_s = R_{Na} hc \left(\frac{1}{[n_0 - \Delta(n_0, 1)]^2} - \frac{1}{[n - \Delta(n, 0)]^2} \right) \quad n \geq n_0 + 1$$

n_0 è il numero quantico principale (intero) dello stato più basso, cioè 2 per il Li, 3 per l'Na, e 4 per il K.

Serie spettrali e difetto quantico

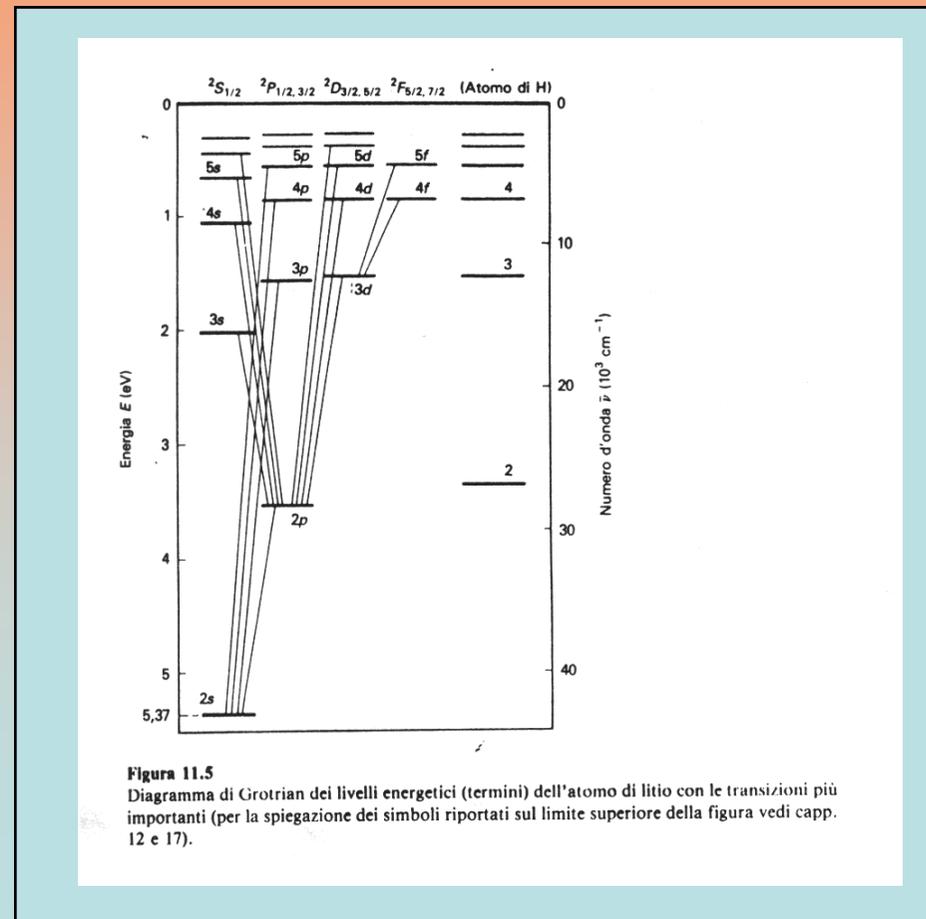
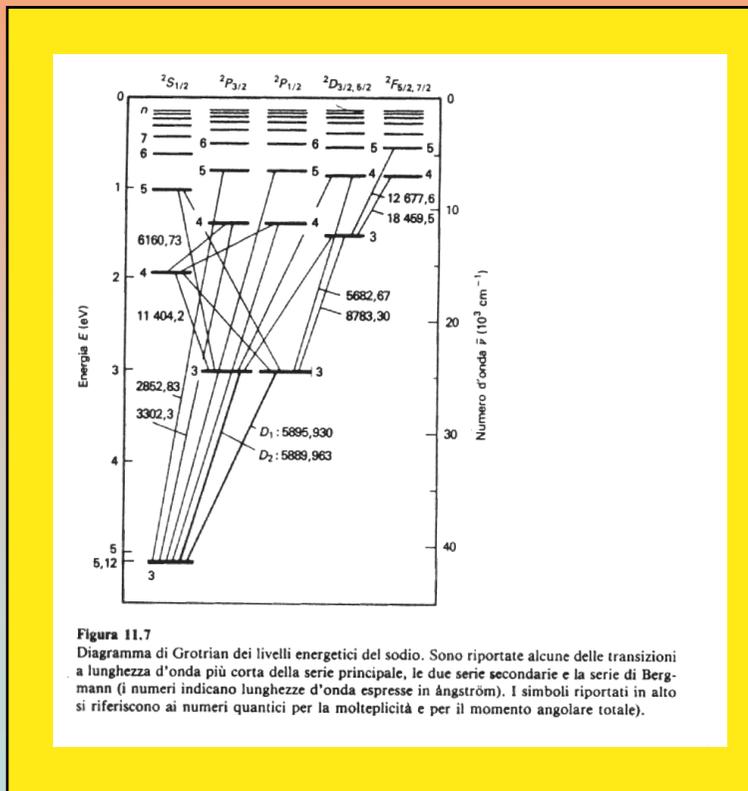
Serie diffusa, transizioni dal livello **d** al livello **p**

$$\tilde{\nu}_d = R_{Na} hc \left(\frac{1}{[n_0 - \Delta(n_0, 1)]^2} - \frac{1}{[n - \Delta(n, 2)]^2} \right) \quad n \geq n_0$$

Serie fondamentale, transizioni dal livello **f** al livello **d**

$$\tilde{\nu}_f = R_{Na} hc \left(\frac{1}{[n_0 - \Delta(n_0, 2)]^2} - \frac{1}{[n - \Delta(n, 3)]^2} \right) \quad n \geq n_0 + 1$$

Diagrammi di Grotrian per i livelli energetici di sodio e litio



Serie spettrali e difetto quantico

3s - np, n= 3, 4, 5, ... serie **principale**

3p - nd, n= 3, 4, 5, ... 1^a serie secondaria o serie **diffusa**

3p - ns, n= 4, 5, 6, ... 2^a serie secondaria o serie sottile (**sharp**)

3d - nf, n= 4, 5, 6, ... serie di Bergmann o serie **fundamentale**

Elettrone di valenza negli alcalini

Approssimiamo il potenziale dell'elettrone ottico con:

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} - \frac{h^2 a}{2m r^2}$$

che è l'inizio di uno sviluppo in serie di potenze di $1/r$.

Parte angolare delle autofunzioni invariata.

Parte radiale delle autofunzioni:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} R \right) + \frac{2m}{h^2} \left\{ E - \left[-\frac{e^2}{r} + \frac{h^2 l'(l'+1)}{2m r^2} \right] \right\} R = 0$$

con $l'(l'+1) = l(l+1) + a$.

Elettrone di valenza negli alcalini

Ponendo $l'=l-\Delta$, si ottiene:

$$\Delta_l = l + \frac{1}{2} \pm \left[\left(l + \frac{1}{2} \right)^2 + a \right]^{1/2}$$

con il segno + da scartare perché deve essere $\lim_{a \rightarrow 0} \Delta_l = 0$

Il numero Δ_l è detto anche **correzione di Rydberg**.

Nell'equazione delle autofunzioni angolari compare il numero quantico azimutale l intero. Invece nella discussione della equazione radiale compare il numero quantico alterato $l'=l-\Delta_l$ da cui:

$$E_{nl} = - \frac{Rhc}{(n - \Delta_l)^2}$$

Regole di selezione

Nei grafici precedenti abbiamo assunto che $\Delta l = \pm 1$.

Regola di selezione di dipolo elettrico. Sono premesse le transizioni del tipo $s \rightarrow p$, $p \rightarrow d$, $f \rightarrow d$.

Sono invece proibite quelle del tipo $s \rightarrow d$, $f \rightarrow p$.

Diamo ora una giustificazione di tale regola, secondo la derivazione (semiclassica) proposta da Heisenberg.

Ipotesi: irradiazione da parte di un sistema di cariche assimilato a un dipolo elettrico di momento $\underline{p} = e\underline{r}$

Regole di selezione

In questo caso la potenza P irradiata è:

$$P = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \dot{a}^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \ddot{r}^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{3c^3} \ddot{p}^2$$

Se $p = p_0 \sin \omega t$, allora possiamo scrivere P come:

$$P = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{3c^3} \omega^4 p^2$$

La potenza **media** irradiata dall'atomo è $h\nu/\tau = \hbar\omega/\tau$, dove τ è la vita media associata alla transizione. Il tempo τ è anche l'inverso della probabilità di transizione per unità di tempo Π_{ab} pertanto:

Regole di selezione

$$P = \hbar \omega_{ab} \Pi_{ab} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{3c^3} \omega_{ab}^4 \bar{p}^2$$

ossia:

$$\Pi_{ab} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{3\hbar c^3} \omega_{ab}^3 \bar{p}^2$$

dove si è posto:

$$\omega = \omega_{ab} = (E_a - E_b) / \hbar$$

Dobbiamo ora valutare quantisticamente il fattore \bar{p}^2

Regole di selezione

Sostituiamo il momento di dipolo elettrico classico con il valor medio di p calcolato quantisticamente.

Dobbiamo introdurre una funzione d'onda adeguata per il sistema fisico che stiamo modellizzando.

Sistema a due livelli, di energia E_1 ed E_2 tra i quali avviene la transizione (emissione di un fotone):

$$\Psi = c_1 \psi_{1,0} e^{-iE_1 t / \hbar} + c_2 \psi_{2,0} e^{-iE_2 t / \hbar}$$

c_1 c_2 sono due costanti che specificano quanto i due stati sono “miscelati”. Per semplicità li poniamo uguali ad uno.

Regole di selezione

Sostituiamo agli indici 1,2 gli indici i,f che denotano lo stato iniziale e finale della transizione, e valutiamo $\Psi^* \Psi$.

$$\Psi^* \Psi = \psi_f^* \psi_f + \psi_i^* \psi_i + \psi_i^* \psi_f e^{i(E_i - E_f)t/\hbar} + \psi_f^* \psi_i e^{-i(E_i - E_f)t/\hbar}$$

Calcoliamo il valor medio quantistico del momento di dipolo.

$$\bar{p} \propto \int \Psi^* (-e\vec{r}) \Psi dV$$

da cui:

$$\bar{p} \propto \int \psi_f^* e\vec{r} \psi_f dV + \int \psi_i^* e\vec{r} \psi_i dV + e^{i(E_i - E_f)t/\hbar} \int \psi_i^* e\vec{r} \psi_f dV + e^{-i(E_i - E_f)t/\hbar} \int \psi_f^* e\vec{r} \psi_i dV$$

Regole di selezione

Pertanto l'ampiezza delle oscillazioni del momento di dipolo é

$$p_{fi} \propto \left| \int \psi_f^* e \bar{r} \psi_i dV \right|$$

Questo è l'elemento di matrice del momento di dipolo elettrico calcolato tra gli stati iniziale “i” e finale “f”

Quindi la probabilità di transizione diventa:

$$\Pi_{ab} \propto \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{3\hbar c^3} \omega_{ab}^3 p_{fi}^2$$

Regole di selezione

Consideriamo ora in dettaglio le funzioni d'onda:

$$p_{fi} \propto \left| \int \int \int \psi_f^*(r, \theta, \phi) e^{-i\mathbf{r}} \psi_i(r, \theta, \phi) r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \right|$$

Poiché la funzione d'onda è fattorizzata in tre parti, l'integrale triplo si fattorizza nel prodotto di tre integrali in dr , $d\theta$ e $d\phi$. Dal calcolo degli integrali è possibile derivare le regole di selezione.

Si ricava che gli integrali sono diversi da zero se i numeri quantici che identificano le componenti delle autofunzioni nello stato iniziale e finale sono legati da relazioni del tipo:

$$\Delta l = \pm 1 \quad (\text{parte in } \theta)$$

$$\Delta m = 0, \pm 1 \quad (\text{parte in } \phi).$$

Parità e regole di selezione

Autofunzione pari

$$\psi(-x, -y, -z) = +\psi(x, y, z)$$

Autofunzione dispari

$$\psi(-x, -y, -z) = -\psi(x, y, z)$$

Nel caso dell'elemento di matrice di dipolo elettrico, l'integrale è diverso da zero se l'integrando è complessivamente pari.

Poiché l'operatore \underline{r} è **dispari** rispetto all'inversione di segno, l'elemento di matrice è non nullo se le **autofunzioni** dello stato iniziale e finale hanno **diversa parità**.

Parità e regole di selezione

$$(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z) \quad (r, \theta, \varphi) \rightarrow (r, \pi - \theta, \pi + \varphi)$$

E' possibile dimostrare che:

$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^l \Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi)$$

cioè, la parità dell'autofunzione è la parità di l . Pertanto:

$$p_{fi} \propto \left| \int \Psi_f^* e^{\vec{r}} \Psi_i dV \right|$$

$$\neq 0 \quad \text{se} \quad \Psi_f^* \vec{r} \Psi_i = \begin{matrix} + & - & - \\ 0 & & \\ - & - & + \end{matrix}$$

$$= 0 \quad \text{se} \quad \Psi_f^* \vec{r} \Psi_i = \begin{matrix} + & - & + \\ 0 & & \\ - & - & - \end{matrix}$$