



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PALERMO



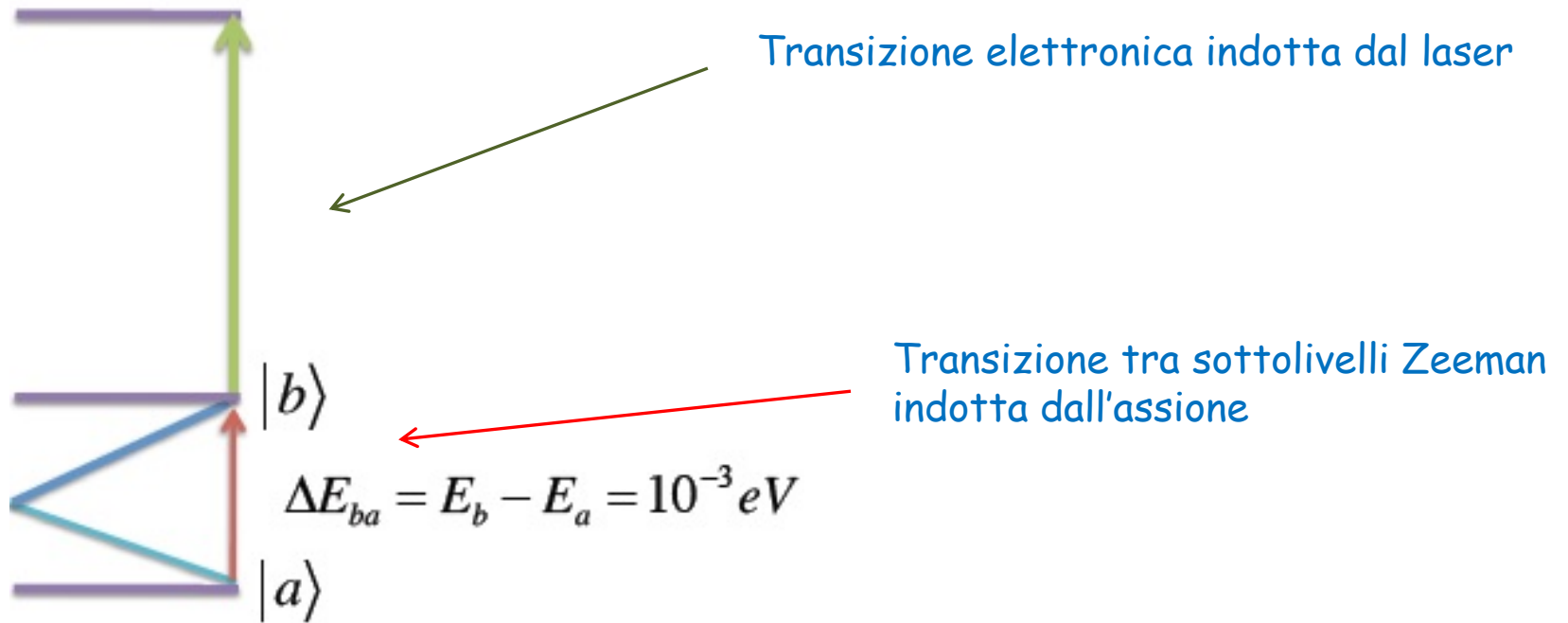
Giuseppe Fiscelli, Roberto Passante, Lucia Rizzuto

Dipartimento di Fisica e Chimica, Università degli Studi di Palermo

INFN - LNS, Catania

**Progetto Axioma - INFN
Padova, 20 Giugno 2017**

SCHEMA



Obiettivo dell'attività

Studiare teoricamente l'effetto della matrice sulle proprietà spettroscopiche degli atomi host.

Interazioni di dispersione tra gli atomi alcalini intrappolati e la matrice solida (van der Waals, interazioni coinvolgenti multipoli più alti, effetti a più corpi, etc).

Effetto di tali interazioni sulle larghezze di linea degli atomi host (modellizzazione teorica).

Atomi alcalini in matrici solide

Quale matrice solida?

Quale atomo alcalino utilizzare?

Minimizzare le larghezze di linea → minimizzare le interazioni atomo-matrice

Possibili matrici: p-H₂, CH₄, atomi inerti

Metalli alcalini:

Rb ha il vantaggio di essere molto studiato.

Altri alcalini (Li per esempio) sembrerebbero però più adatti.

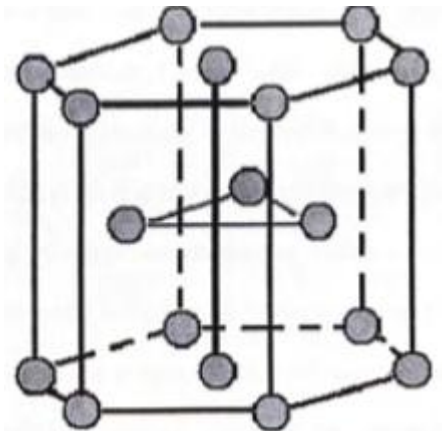
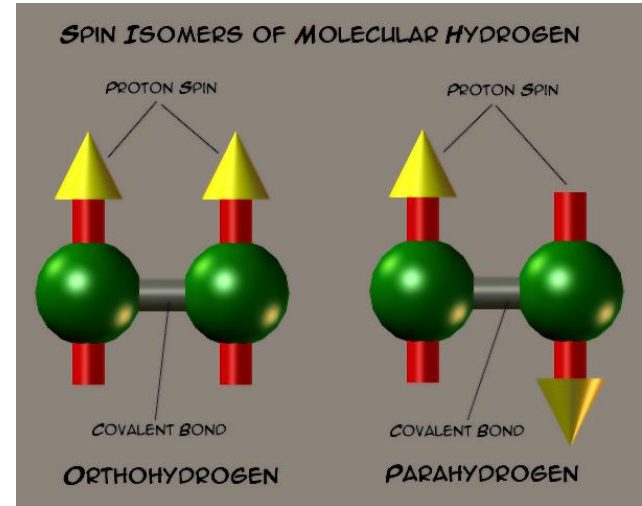
Vantaggi del paraidrogeno:

$I=0 \rightarrow J$ pari

simmetria sferica \rightarrow assenza di momenti di multipolo permanenti

Le interazioni sono interazioni di dispersione (molto deboli)

Alta distanza tra le molecole: $a=3.783 \text{ \AA}$



Il cristallo di p-H₂ ha una struttura Hcp (Hexagonal closed packed).

Per la grande distanza intermolecolare, consente di ospitare un atomo senza deformazioni significative della struttura cristallina.

E' formato da elementi leggeri (fluttuazioni quantistiche?)

Le transizioni elettroniche più basse nel paraidrogeno hanno energia

$$E \approx 11 - 14 \text{ eV}$$

Tali energie sono abbastanza maggiori di quelle tipiche degli alcalini che si intende utilizzare per la transizione elettronica che parte dal livello Zeeman.

L'eccitazione laser dell'alcalino non dovrebbe quindi perturbare la matrice di paraidrogeno.

Possibili alcalini:

Rubidio, Litio, Sodio, Potassio.

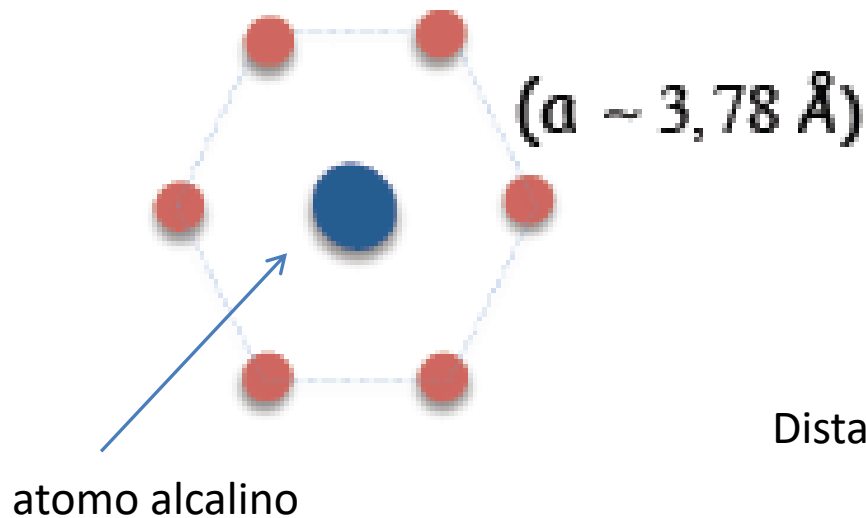
Non essendo coinvolti momenti di dipolo permanenti, le uniche interazioni coinvolte dovrebbero essere:

Interazioni di dispersione (van der Waals) tra momenti di multipolo indotti: dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo, quadrupolo-quadrupolo, etc

Interazioni di scambio (presenti in caso di significativa sovrapposizione degli orbitali elettronici).

Modello microscopico

Stima (preliminare) delle interazioni di dispersione



Atomo alcalino al centro della struttura esagonale del paraidrogeno solido.

Distanza del legame cristallino: $a=3.783 \text{ \AA}$

Lunghezza di legame del p-H₂: $d=0.74 \text{ \AA}$

Dipendenza dalla distanza dell'interazione di dispersione (near zone)

$$\Delta E_{dip-dip} \sim \frac{\alpha_{dip}^{host} \alpha_{dip}^{mat}}{R^6}$$

$$\Delta E_{dip-quad} \sim \frac{\alpha_{dip}^{host} \alpha_{quad}^{mat}}{R^8}$$

$$\Delta E_{quad-quad} \sim \frac{\alpha_{quad}^{host} \alpha_{quad}^{mat}}{R^{10}}$$

Energia di ionizzazione, raggio e polarizzabilità del livello fondamentale per i primi alcalini

	E_I (eV)	R (Å)	α ($10^{-41}\text{Cm}^2/\text{V}$)	
H ₂	11-14	0.74	9.12	
Li	5.39	1.45	270.54	
Na	5.14	1.8	268.09	
K	4.34	2.20-2.43	476.66	
Rb	4.18	2.48	524.81	

Fattori di conversione per le polarizzabilità:

$$\alpha_{\text{Rb}} = 47 \text{ \AA}^3$$

$$1a.u. = 0.14818 \text{ \AA}^3 = 1.64878 \cdot 10^{-41} \text{ Cm}^2 / \text{V}$$

Tenuto conto della grande distanza tra l'alcalino e le molecole della matrice solida ($a \sim 3.7 \text{ \AA}$), l'interazione di dispersione più significativa è quella dipolo-dipolo (almeno per gli atomi più "piccoli")

$$\Delta E_{dip-dip} = -\frac{3\bar{E}}{64\pi^2 \epsilon_0^2} \frac{\alpha_{alc.} \alpha_{m.s.}}{R^6} \quad (\text{mks})$$

polarizzabilità statica dell'alcalino
polarizzabilità statica degli atomi/molecole della matrice solida

$$= -\frac{2\bar{E}}{3} \frac{\alpha_{alc.} \alpha_{m.s.}}{R^6} \quad (\text{cgs})$$

$$\bar{E} = \frac{2E_{alc.} E_{m.s.}}{E_{alc.} + E_{m.s.}}$$

$E_{alc.}$ e $E_{m.s.}$ sono rispettivamente le energie di transizione tra lo stato fondamentale e il primo livello eccitato dell'alcalino e delle molecole della matrice.

Valori numerici relativi al paraidrogeno

$$E_{H_2} \approx 13 \text{ eV} \quad (\text{tra stato fondamentale e primo livello elettronico eccitato})$$

$$\alpha_{H_2} \approx 9.1 \cdot 10^{-41} \text{ Cm}^2 / V \quad (\text{stato fondamentale})$$

Polarizzabilità dei
primi alcalini

Elemento	Polarizzabilità stato fondamentale
Li	$\alpha(2S_{1/2}) = 270.54 \times 10^{-41} \text{ Cm}^2/\text{V}$
Na	$\alpha(3S_{1/2}) = 268.09 \times 10^{-41} \text{ Cm}^2/\text{V}$
K	$\alpha(4S_{1/2}) = 476.66 \times 10^{-41} \text{ Cm}^2/\text{V}$
Rb	$\alpha(5S_{1/2}) = 524.81 \times 10^{-41} \text{ Cm}^2/\text{V}$

Energia di transizione tra lo
stato fondamentale e il
primo livello eccitato

Elemento	Transizione	Energia
Li	$2^2S_{1/2} \rightarrow 2^2P_{1/2}$	1.85 eV
Na	$3^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{1/2}$	2.10 eV
K	$4^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{1/2}$	1.61 eV
Rb	$5^2S_{1/2} \rightarrow 5^2P_{1/2}$	1.56 eV

Singola interazione di van der Waals dipolo-dipolo (indotto) per $R = 3.78 \text{ \AA}$
(stato fondamentale)

$$\text{Rb} - \text{p-H}_2 \quad \Delta E \simeq -14 \text{ meV}$$

$$\text{Li} - \text{p-H}_2 \quad \Delta E \simeq -8.4 \text{ meV}$$

Per il Litio l'energia di interazione è circa la metà rispetto al Rubidio.

$R_{\text{Li}} = 1.45 \text{ \AA}$ $R_{\text{Rb}} = 2.48 \text{ \AA}$ \rightarrow Le interazioni multipolari più alte nel Litio sono ridotte rispetto al Rubidio (approssimativamente di un fattore $(R_{\text{Rb}}/R_{\text{Li}})^2 \sim 3$ per quelle di dipolo-quadrupolo)

Nel caso di atomo alcalino in un livello eccitato

$$\alpha(5P_{1/2}) = 1336.33.81 \times 10^{-41} \text{ Cm}^2/\text{V} \quad (\text{rubidio})$$

$$\Delta E \simeq -36 \text{ meV}$$

(va valutato attentamente l'effetto della risonanza, alla scala di distanze considerate, nell'espressione dell'energia di dispersione)

Sommando sui primi vicini (*pairwise summation*)

$$\text{Rb} - \text{p-H}_2 \quad \Delta E \approx -84 \text{ meV}$$

$$\text{Li} - \text{p-H}_2 \quad \Delta E \approx -50 \text{ meV}$$

Va valutata attentamente la validità della *pairwise summation* (le componenti a tre corpi scalano approssimativamente come $(d/a)^3$)

Per gli stati eccitati si deve utilizzare la polarizzabilità per tali stati (usualmente più alta).

Termini aggiuntivi nell'interazioni di dispersione dovuti alla risonanza.

Effetti a più corpi.

Effetti delle interazioni di multipolo più alte (quadrupolo, etc)

Altre interazioni?

L'interazione di dispersione dipende fortemente dalla distanza.

Piccoli cambiamenti della distanza tra gli atomi (imperfezioni reticolari, distribuzione della dislocazione degli atomi host, etc) possono modificare sensibilmente l'energia di interazione

→ allargamento di linea

→ modellizzazione del sistema per ottenere le larghezze di linea a partire dagli shift di energia dei singoli atomi

→ confronto con i dati sperimentali