

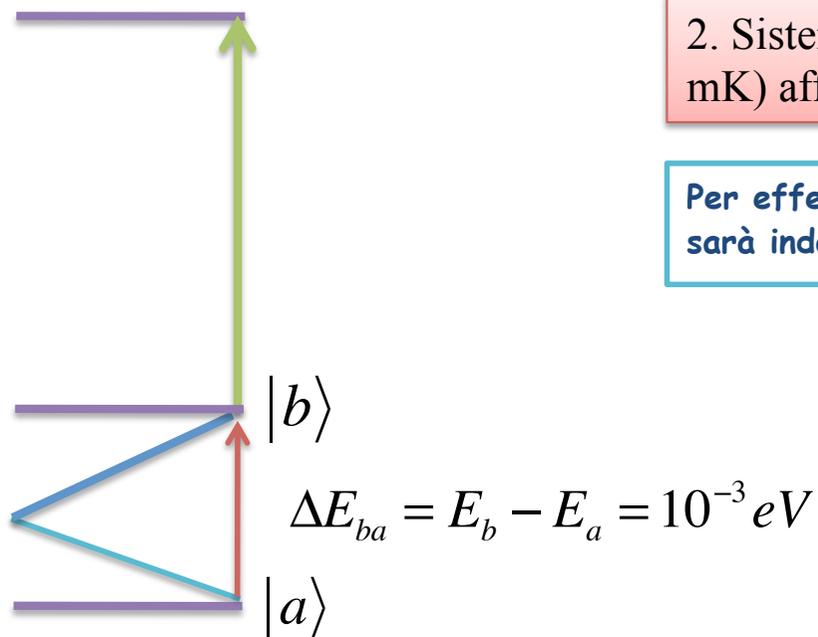
Atomi in matrici solide (modelli teorici)

Roberto Passante, Lucia Rizzuto

Dipartimento di Fisica e Chimica - Università degli Studi di Palermo

Istituto Nazionale di Fisica Nucleare
PISA
29 Giugno 2016

SCHEMA



1. Differenza di energia fra i due sottolivelli pari alla massa dell'assione

2. Sistema raffreddato a temperature molto basse ($\approx 10 \div 100$ mK) affinché lo stato $|b\rangle$ non sia popolato.

Per effetto dell'assorbimento di assioni, una transizione da $a \rightarrow b$ sarà indotta con un rate di qualche evento per mole di molecole

3. Rivelare la transizione Zeeman indotta dall'assione tramite una successiva transizione elettronica dal livello $|b\rangle$

LA LARGHEZZA Δf DELLA TRANSIZIONE OTTICA DEVE ESSERE MOLTO PIU'PICCOLA DELLA FREQUENZA DI TRANSIZIONE FRA I DUE SOTTOLIVELLI ZEEMAN, f_{ba}

(Il problema della larghezza di linea nella transizione Zeeman è meno importante perché non sono coinvolte transizioni elettroniche).

Qualche ordine di grandezza

Massa assione $m_a \sim 10^{-3} eV$

Differenza di energia fra i livelli Zeeman splittati $\Delta E_{ba} = E_b - E_a = 10^{-3} eV$

Frequenza della transizione Zeeman $f \approx 2 \cdot 10^{11} Hz$ $k = \frac{2\pi}{c} f \sim 40 cm^{-1}$
(microonde ÷ lontano IR)

Ottima risoluzione se

$$\Delta f \ll f \quad \frac{\Delta f}{f} \approx 10^{-1}$$

Obiettivi dell'attività

- **identificare la specie atomica o molecolare in cui due sottolivelli di energia possono essere tunati (per effetto Zeeman) al valore desiderato.**
- **definire il migliore ambiente (matrice) e la migliore specie atomica/molecolare (deboli interazioni host-guest, low broadening, ...)**

Caratterizzare le proprietà spettroscopiche di varie specie atomiche in differenti sistemi host.

Studio delle interazioni fra l'atomo/molecola e l'ambiente in cui esso è intrappolato (ad es. ruolo delle forze van der Waals a due corpi, elaborazione di un modello teorico)

Matrix-Isolation Spectroscopy

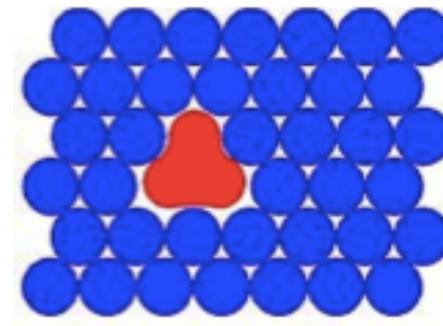
Spettroscopia di molecole/atomi immersi in matrici solide di gas inerti

Gli atomi (o molecole) sono intrappolati in matrici solide, in posizioni fissate. L'interazione host-guest deve essere il più possibile debole o trascurabile, al fine di evitare allargamenti di linea nelle linee spettrali (dovuti all'interazione con l'ambiente).

Possibili matrici

1. p-H₂

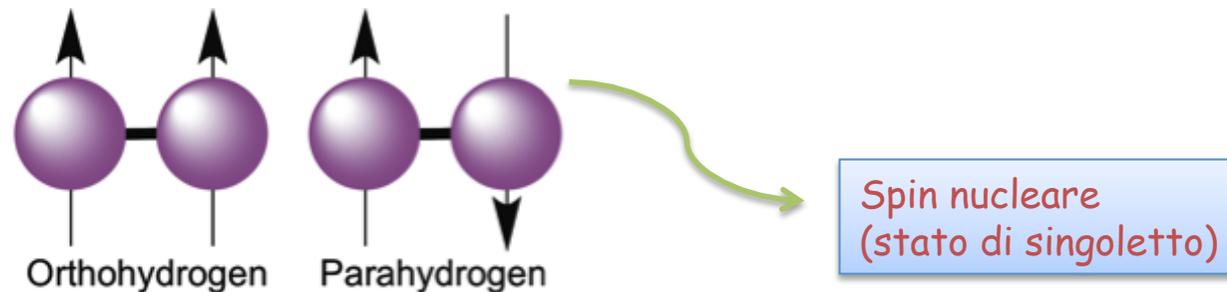
2. CH₄



Para-Hydrogen e Ortho-Hydrogen

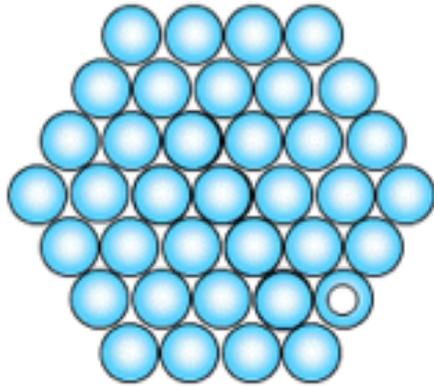
La richiesta di simmetria della funzione d'onda totale della molecola di idrogeno H_2 , rende possibili due differenti situazioni per l' H_2 in natura.

1. *para* - H_2 : molecole di idrogeno aventi spin nucleare $I=0$ e momento angolare J pari
2. *ortho* - H_2 : molecole di idrogeno aventi spin nucleare $I=1$ e momento angolare J dispari



Para-Hydrogen solido

Perché matrici solide di p-H₂ ?



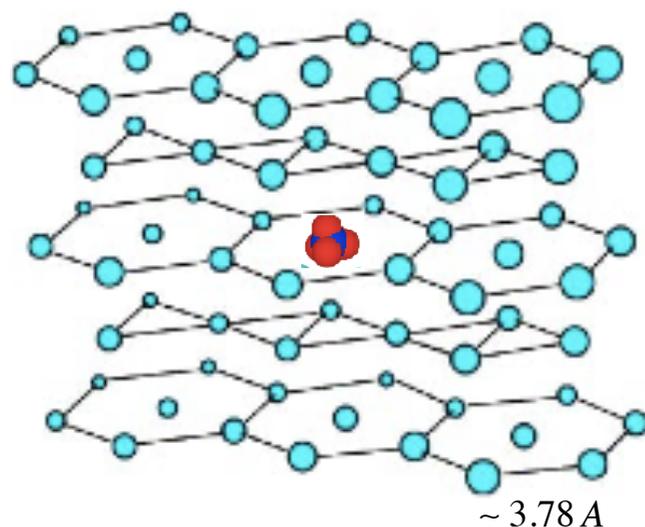
Il p-H₂ solido, in virtù delle sue proprietà, permette spettroscopia ad alta risoluzione

a) Poiché $J = 0$, la funzione d'onda ha simmetria sferica, il p-H₂ non ha momenti di dipolo permanenti.

Il cristallo di p-H₂ fornisce un ambiente omogeneo per un atomo/molecola ospite.

b) La costante del lattice del p-H₂ solido è grande ($\approx 3.78 \text{ \AA}$)

c) Grandi fluttuazioni di zero-point ($\approx 18\%$)

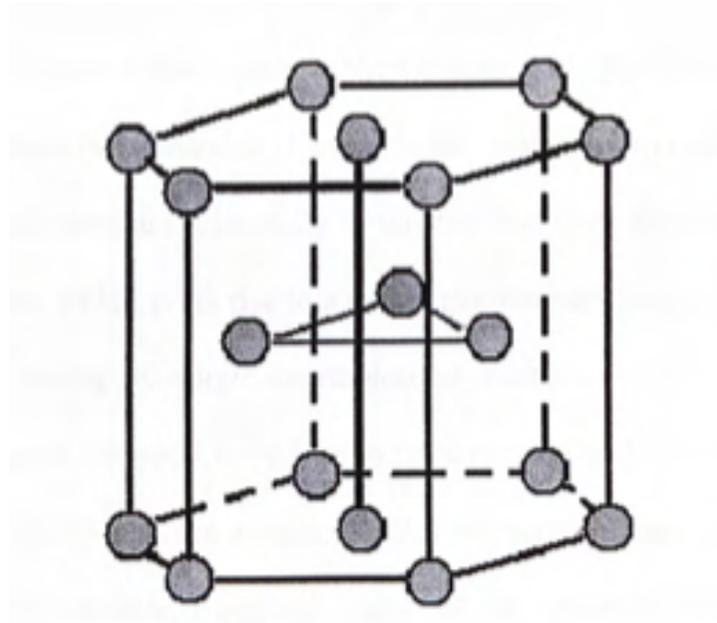


Le molecole/atomi ospiti possono “accomodarsi” negli spazi liberi

- c) A causa della grande costante del lattice nel $p\text{-H}_2$, le interazioni fra molecola ospite e ambiente circostante sono deboli.
- d) La *softness* del cristallo dovuta alle grandi fluttuazioni di zero-point del lattice, rendono le deformazioni della struttura cristallina attorno alla molecola dopante molto piccole.

Gli spettri IR di molecole intrappolate in $p\text{-H}_2$ solido mostrano righe molto strette
(es. transizioni ro-vibrazionali mostrano larghezze dell'ordine di 0.015cm^{-1} (T. Momose et al, *Vibr. Spectr.* **34**, 95 (2004))

Para-Hydrogen solido



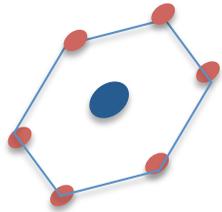
Hcp (hexagonal closed packed)

Atomi in p-H₂

Li, O, B, Mg, N, Al in p-H₂ sono stati investigati in letteratura

M. Fajardo et al, Chem Phys 189, (1994), 351;
M. Fajardo, J. Chem. Phys. 98, 110 (1993);
D. Scharf, J. Chem. Phys. 99, 9013 (1993)

Alcune ipotesi per un modello teorico



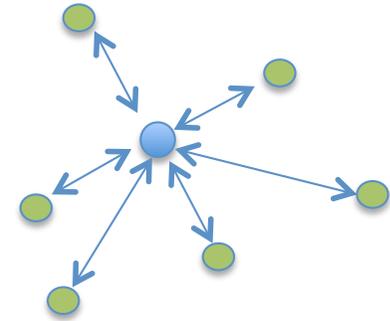
Singolo atomo
Interazione a coppie coi primi vicini

1. La molecola ospite occupa la posizione di una delle molecole di H_2 (broadening non omogeneo ridotto)



2. **Interazioni a più corpi trascurabile**

Potenziali di interazione a coppie (PWA sum)
(bassa densità)



In assenza di momenti di dipolo permanenti (stato ground $J=0$ di $p-H_2$) l'interazione guest/host è principalmente un'interazione di dispersione fra momenti di dipolo (dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo, quadrupolo-quadrupolo) indotti

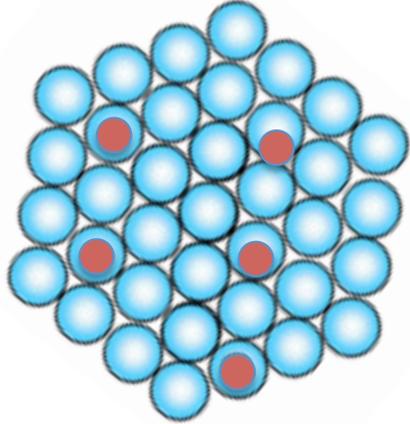
$$V(r) \sim \alpha_{host} \alpha_{guest} / R^6$$

$$V(r) \sim A_{host} \alpha_{guest} / R^8$$

$$V(r) \sim A_{host} A_{guest} / R^{10}$$

Shift di energia \longrightarrow Allargamenti di linea

Alcune ipotesi per un modello teorico



Più atomi distribuiti in modo casuale

Allargamento di linea

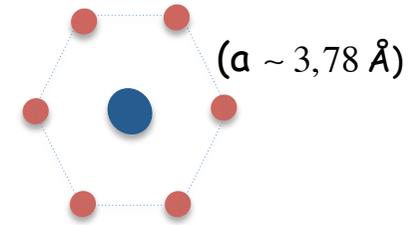
Influenza delle vibrazioni di ZP delle molecole

Effetti di anisotropia (distribuzione casuale degli atomi intrappolati)

Campo medio del cristallo

Effetto della temperatura

Atomi alcalini in p-H₂:



Atomi di Rb in p-H₂

Rb

⁸⁵Rb

⁸⁷Rb

Kr 5s¹

Raggio atomico ~ 2,48 Å (a ~ 3,78 Å)

Energia di ionizzazione ~ 4.17 eV

Polarizzabilità ~ 47.3 Å³

Atomi di Rb sono stati già intrappolati in cristalli di Ar, ottenendo larghezze di riga a 800nm dell'ordine dei 10nm, a T circa 15K (A. Kanagin, et al, Phys. Rev. A 88, 063404 (2013))

→ $\Delta\lambda / \lambda \sim 10^{-2}$

→ $\Delta f \sim 10^{12} \text{ Hz}$

→ **Circa un ordine di grandezza più grande della f della transizione Zeeman!**

Rb in p-H₂

-Valutare interazione con le molecole del cristallo

Buona risoluzione delle linee?

Atomi in matrici solide: modello teorico

Alcune domande per la formulazione di un modello teorico che consenta una analisi quantitativa:

1. Conoscere come gli atomi si distribuiscono all'interno del cristallo (interazione dell'atomo ospite con il campo medio del cristallo)
2. densità degli atomi nel cristallo (interazione fra gli atomi ospiti trascurabile?)
3. Modellizzazione dell'allargamento di riga non omogeneo (gli atomi intrappolati nel cristallo sentono un campo locale differente l'uno dall'altro? In che modo? Come dipende dalla preparazione del sistema atomo/cristallo?)

Futuri sviluppi

- CH_4 solido?
- Atomi alcalini intrappolati in CH_4 solido?