

Materia Condensata, Prova scritta del 01/07/2008
F. De Luca, [G. B. Bachelet], M. Capizzi, V. D. P. Servedio

Esercizio 1

Nell'atomo di elio gli stati eccitati $^3P = 1s2p$ e $^1P = 1s2p$ si osservano rispettivamente alle energie di 169081 cm^{-1} e 171129 cm^{-1} . Applicando la teoria delle perturbazioni le energie di tali stati si possono descrivere per mezzo della formula $E = E_0 + J \pm K$, con E_0 energia del sistema in assenza dell'interazione elettrone-elettrone, J integrale di Coulomb e K integrale di scambio. Si chiede di stimare i tre termini E_0 , J e K (in cm^{-1}), utilizzando le energie osservate.

Esercizio 2

Un'ampolla contiene una miscela di HCl e Cl₂ allo stato gassoso alla temperatura di 300K. L'energia vibrazionale di punto zero delle due molecole è rispettivamente di 1495 cm^{-1} e 280 cm^{-1} ; la distanza interatomica è rispettivamente di 1.27 \AA e 1.99 \AA . Si dispone di uno spettroscopio con potere risolutivo di 10^6 .

- a. Si descriva lo spettro di assorbimento mostrato dalla suddetta ampolla nel caso di fotoni incidenti con energie comprese tra 500 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} caratteristiche della zona infrarossa. Si specifichi l'energia delle varie linee e si determini, per ciascuna specie, quale linea presenta l'intensità massima di assorbimento.
 - b. Si descriva in maniera analoga alla precedente lo spettro Raman delle due molecole osservato in corrispondenza di fotoni incidenti di lunghezza d'onda di 5000 \AA , ad energie comprese tra 19800 cm^{-1} e 20200 cm^{-1} .
-

Esercizio 3

Le proprietà elettroniche di un solido cristallino modello con struttura cubica semplice (SC) e passo reticolare a sono ben descritte da una base di orbitali atomici di simmetria d_{z^2} . Supponendo che l'interazione tra le nuvole elettroniche sia limitata ai soli atomi primi vicini e che la fisica sia ben descritta nell'ambito dell'approssimazione di legame forte (tight binding), si risolvano i seguenti punti:

- a. si scrivano esplicitamente le espressioni degli integrali di trasferimento $\gamma_x, \gamma_y, \gamma_z$ indicandone espressamente il segno e assegnando loro dei valori fisicamente accettabili;
 - b. si scriva l'espressione della dispersione di energia di banda $\varepsilon(k_x, k_y, k_z)$;
 - c. si disegni, utilizzando i valori assegnati nel primo punto, la dispersione $\varepsilon(\vec{k})$ lungo le direzioni ΓX , ΓY e ΓZ nella prima zona di Brillouin (BZ);
 - d. si determinino i punti di minimo e massimo della banda $\varepsilon(\vec{k})$;
 - e. in corrispondenza dei valori minimi e massimi dell'energia $\varepsilon(\vec{k})$, si determinino in formule, valore e segno delle masse efficaci di elettroni e lacune.
-

Dati: $\hbar = 1.055 \times 10^{-34} \text{ m}^2\text{Kg/s}$; $m_{Cl} = 35 \text{ amu}$. $m_H = 1 \text{ amu}$. $1 \text{ amu} = 1.66 \times 10^{-24} \text{ g}$.
 $k_B = 0.693 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$; $1 \text{ Rydberg} = 109737 \text{ cm}^{-1}$.

Materia Condensata, Prova scritta del 01/07/2008
F. De Luca, [G. B. Bachelet], M. Capizzi, V. D. P. Servedio

Soluzione esercizio 1 (a cura di VDPS)

Le espressioni delle energie degli stati 3P e 1P relativi alla configurazione elettronica $1s2p$ dell'elio si scrivono al primo ordine perturbativo (cfr. Bransden pg. 281):

$$\begin{aligned} E_{1P} &= E_0 + J_{1s2p} + K_{1s2p} \\ E_{3P} &= E_0 + J_{1s2p} - K_{1s2p} \end{aligned} \quad (1)$$

con E_0 energia dello stato $1s2p$ in assenza del termine di repulsione tra elettroni:

$$E_0 = -4 \left(1 + \frac{1}{2^2} \right) \text{Ryd} = -548685 \text{ cm}^{-1}. \quad (2)$$

D'altra parte le energie E_{1P} e E_{3P} , riferite allo stesso zero di energia dell'espressione precedente, sono date da:

$$\begin{aligned} E_{1P} &= E_{1s^2} + 171129 = -466085 \text{ cm}^{-1} \\ E_{3P} &= E_{1s^2} + 169081 = -468133 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned} \quad (3)$$

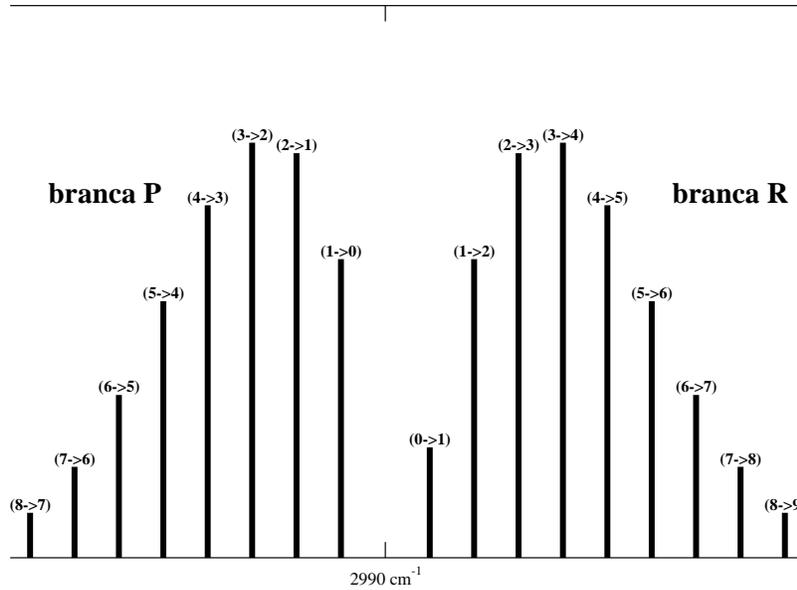
Sostituendo i valori appena trovati per E_{1P} , E_{3P} ed E_0 nell'equazione (1) e risolvendo rispetto alle incognite J_{1s2p} e K_{1s2p} si ottiene:

$$\begin{aligned} K_{1s2p} &= (E_{1P} - E_{3P})/2 = 1024 \text{ cm}^{-1} \\ J_{1s2p} &= (E_{1P} + E_{3P})/2 - E_0 = 81576 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned} \quad (4)$$

Soluzione esercizio 2 (a cura di VDPS)

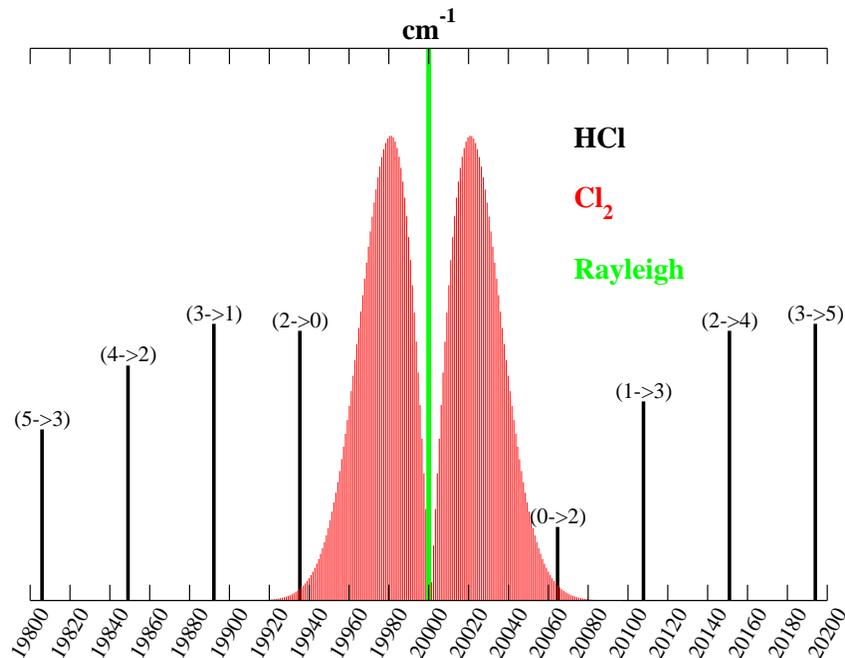
- a. L'energia vibrazionale di punto zero è data da $E_0 = \hbar\omega_0/2$, da cui ricavo i valori di $\hbar\omega_0$ per le due molecole, ossia rispettivamente 2990 cm^{-1} per l'HCl e 560 cm^{-1} per il Cl₂. I dati del problema permettono di calcolare anche il valore del parametro $B = \hbar^2/2\mu r^2$, che vale rispettivamente 10.78 cm^{-1} per l'HCl e 0.24 cm^{-1} per il Cl₂.

La molecola omonucleare di Cl₂, mancando di momento di dipolo proprio per via della simmetria, non presenta alcuno spettro rotovibrazionale in approssimazione di dipolo. Tutto lo spettro osservato nell'intervallo di energie dato sarà quindi il risultato dell'interazione delle sole molecole di HCl con la radiazione elettromagnetica. Osserveremo uno spettro rotovibrazionale in assorbimento corrispondente ad una transizione dallo stato vibrazionale con $n_R = 0$ verso lo stato vibrazionale con $n_R = 1$, centrato intorno ad un'energia di 2990 cm^{-1} . Accanto ad una zona di energia di ampiezza $4B_{HCl}$ e centrata in $\hbar\omega_0$ si osserveranno le righe di assorbimento delle branche P ed R, che, trascurando effetti di distorsione centrifuga, saranno equispaziate da un intervallo di energia pari a $2B_{HCl}$, come mostrato in figura (la regola di selezione in approssimazione di dipolo è $\Delta\ell = \pm 1$).



La linea piú intensa si ha in corrispondenza dello stato rotazionale iniziale statisticamente piú popolato alla temperatura data. Annullando la derivata prima della probabilità relativa di occupazione $P(\ell) \propto (2\ell + 1) \exp(-B\ell(\ell + 1)/kT)$ dello stato con numero quantico rotazionale ℓ , si ottiene $\ell_{max} = \sqrt{\frac{kT}{2B}} - \frac{1}{2} = 2.6 \simeq 3$. Da cui le righe piú intense sono relative alle transizioni $\ell = 3 \rightarrow \ell = 2$ nella branca P e $\ell = 3 \rightarrow \ell = 4$ nella branca R. Il potere risolutivo necessario per risolvere le linee è di circa $\hbar\omega_0/2B \approx 140$. Pertanto, con lo strumento a nostra disposizione riusciamo a distinguere tutte le linee.

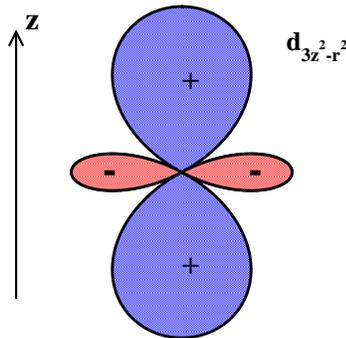
- b. Entrambe le molecole mostreranno uno spettro raman caratterizzato dalle regole di selezione $\Delta\ell = 0, \pm 2$. La regola $\Delta\ell = 0$ è responsabile della riga centrale di Rayleigh (in verde nel disegno).



La regola di selezione $\Delta\ell = \pm 2$ fornisce due branche stokes e anti-stokes con le linee circa equidistanti $4B$. Intorno alla riga banale di Rayleigh, in corrispondenza della lunghezza d'onda di 5000 \AA , corrispondente ad un numero d'onda di 20000 cm^{-1} , troviamo una zona vuota di ampiezza $12B$. Lo spettro Raman è la somma dei due spettri Raman delle molecole di HCl (in nero) e del Cl_2 (in rosso). La spaziatura delle linee date dal Cl_2 è così fine nel disegno rispetto a quella dell'HCl da non poter essere distinta ad occhio nudo. Il potere risolutivo necessario a risolvere tali linee sarà di circa $20000/4B_{\text{Cl}_2} \approx 21000$. Le righe più intense di ciascuna specie corrispondono alle transizioni relative allo stato iniziale più popolato, ossia $\ell = 3$ per l'HCl (vedi punto precedente) e $\ell = \sqrt{\frac{kT}{2B_{\text{Cl}_2}}} - \frac{1}{2} = 20.3 \simeq 20$ per il Cl_2 (per questo valore piuttosto alto di ℓ l'approssimazione di rotatore rigido potrebbe non essere più giustificata: mi aspetto che B diminuisca con l'aumentare di ℓ).

Soluzione esercizio 3 (a cura di VDPS)

Una rappresentazione grafica degli orbitali $d_{3z^2-r^2}$ è data dal disegno seguente. La parte angolare di tali orbitali è data da $f(\theta, \phi) = (3 \cos^2 \theta - 1)$ (l'espressione $r^2 \cos^2 \theta$ è in effetti uguale alla coordinata z^2 in coordinate sferiche), da cui derivano due falde dello stesso segno (positivo) ed un anello centrale di segno opposto (negativo).



- a. Gli integrali di trasferimento si scrivono (cfr. Ashcroft pg. 181):

$$\gamma(\vec{R}) = - \int d\vec{r} \psi^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi(\vec{r} - \vec{R}) \quad (5)$$

con $\Delta U < 0$ correzione al potenziale atomico dovuta al potenziale cristallino. Con l'approssimazione a primi vicini otteniamo tre possibili espressioni per gli integrali di trasferimento: γ_x in cui la sovrapposizione degli orbitali è fatta lungo l'asse x , insieme a γ_y e γ_z presi lungo gli altri assi. Per esempio, in maniera esplicita:

$$\gamma_z = - \int d\vec{r} \psi^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi(\vec{r} - a\hat{z}) \quad (6)$$

Dal segno concorde degli orbitali $d_{3z^2-r^2}$ dei primi vicini e dalla loro forma asimmetrica, più allungata lungo l'asse z , si ha in maniera intuitiva $0 < \gamma_x = \gamma_y < \gamma_z$.

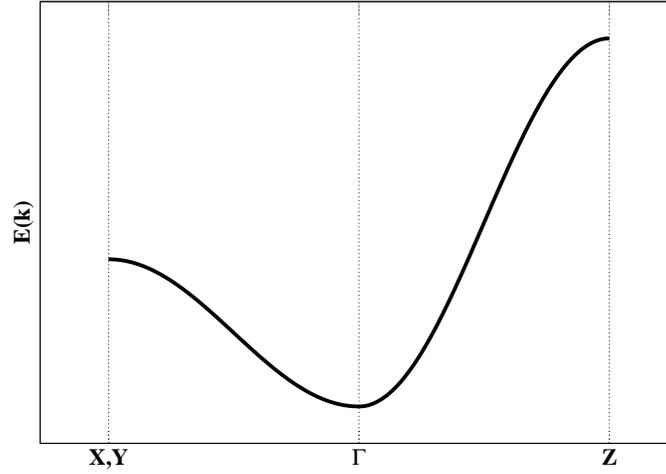
- b. L'energia di banda è data da

$$E(\vec{k}) = E_d - \beta - \sum_{\vec{R} \in p.v.} \gamma_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}, \quad (7)$$

con E_d energia dello stato atomico d e $\beta = - \int d\vec{r} |\psi(\vec{r})|^2 \Delta U(\vec{r})$. Esplicitando la somma ai primi vicini si ha:

$$E(\vec{k}) = E_d - \beta - 2\gamma_x \cos k_x a - 2\gamma_y \cos k_y a - 2\gamma_z \cos k_z a \quad (8)$$

- c. Un disegno realistico della banda lungo le direzioni richieste viene riportato di seguito. La direzione ΓX è equivalente alla ΓY .



- d. Il minimo della banda si ha nel punto Γ in cui l'energia assume il valore $E_{min} = E_d - \beta - 2\gamma_z - 4\gamma_x$. Il valore massimo si ha per $\vec{k} = \frac{\pi}{a}(1, 1, 1)$ in cui l'energia vale $E_{max} = E_d - \beta + 2\gamma_z + 4\gamma_x$.
- e. Nel caso di elettroni, il tensore delle masse efficaci è dato da

$$m_{\alpha\beta} = \hbar^2 \left[\frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} \right]^{-1}, \quad (9)$$

da cui, nel punto di minimo dell'energia:

$$m_{xx} = m_{yy} = \frac{\hbar^2}{2a^2\gamma_x} \quad m_{zz} = \frac{\hbar^2}{2a^2\gamma_z} \quad m_{xy} = m_{xz} = m_{yz} = \infty \quad (10)$$

e nel massimo:

$$m_{xx} = m_{yy} = -\frac{\hbar^2}{2a^2\gamma_x} \quad m_{zz} = -\frac{\hbar^2}{2a^2\gamma_z} \quad m_{xy} = m_{xz} = m_{yz} = \infty. \quad (11)$$

Le masse efficaci delle lacune sono in valore assoluto uguali alle masse efficaci elettroniche ma con segno opposto.
