

Esonero di Materia Condensata del 3 Dicembre 2008

Proff. Paolo Calvani – Mario Capizzi

Atomi a 2 elettroni

Risolvere un solo esercizio a scelta fra il primo e il secondo.

1° Esercizio (atomica)

Un gas composto di atomi di carbonio si trova nello stato fondamentale nella configurazione $(2p)^2$. ed è immerso in un campo magnetico B debole e costante. Usando luce polarizzata perpendicolarmente al campo B , gli atomi vengono eccitati alla configurazione $(2p)(3d)$. Si assuma che valgano le regole di Hund.

1. Elencare, in ordine di energia crescente, i termini ottenibili dalla configurazione dello stato fondamentale $(2p)^2$ e spiegare brevemente come si è arrivati a determinarli.
2. Elencare, in ordine di energia crescente, gli stati ottenibili dalla configurazione eccitata $(2p)(3d)$ e spiegare brevemente come si è arrivati a determinarli.
3. Indicare e/o tracciare uno schema delle transizioni possibili in approssimazione di dipolo fra *il termine di più bassa energia* della configurazione $(2p)^2$ e i termini della configurazione $(2p)(3d)$ nelle condizioni di campo e polarizzazione date.
4. FACOLTATIVO Le stesse considerazioni saranno applicabili al caso di atomi di Pb con configurazione $(6p)^2$ dello stato fondamentale?

1. Il carbonio ha configurazione $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$. Pertanto per i suoi elettroni di valenza si applicherà l'accoppiamento L-S valido per piccoli numeri atomici. In base alle regole di Hund per shell meno che semipiene (2 elettroni su 6 possibili negli stati p), ovvero energia minori per degenerazione massima di spin, di momento angolare, e momento angolare minimo, nell'ordine, e facendo ricorso allo schema di Breit per elettroni equivalenti si ottengono i seguenti termini, in ordine di energia crescente: $2^3P_0, 2^3P_1, 2^3P_2, 2^1D_2, 2^1S_0$.
2. In questo caso, trattandosi di elettroni non equivalenti, non abbiamo restrizioni negli accoppiamenti dovute al principio di esclusione di Pauli. Pertanto avremo stati con $L=1,2,3$ e $S=0,1$, combinati in tutti i modi possibili. In ordine di energia crescente, in base alle regole di Hund, i termini saranno: $3^3F_2, 3^3F_3, 3^3F_4, 3^3D_1, 3^3D_2, 3^3D_3, 3^3P_0, 3^3P_1, 3^3P_2, 3^1F_3, 3^1D_2, 3^1P_1$.
3. Dallo stato fondamentale 2^3P_0 potrà avere solo transizioni a stati di tripletto ($\Delta S=0$) con $\Delta J = +1$, essendo le transizioni con $\Delta J=0$ vietate dalle regole di selezione nel caso $J=0 \rightarrow J=0$. Inoltre, trattandosi di transizioni a 1 solo elettrone (un $2p$ resta dov'è) la transizione con $\Delta L = 0$ è proibita. Pertanto gli stati eccitati raggiungibili dallo stato fondamentale 2^3P_0 saranno

solo gli stati 3^3D_1 . Essendoci un campo magnetico debole, siamo in effetto Zeeman anomalo: lo stato iniziale non cambia ($J=0$), mentre i termini finali delle 2 transizioni possibili si divideranno in tre livelli di energia corrispondenti ai tre valori possibili (-1,0, +1) della proiezione del momento angolare m_J per $J=1$. Nel caso di luce polarizzata perpendicolarmente al campo B, varrà la regola di selezione $\Delta m_J = \pm 1$, per cui saranno raggiungibili solo i termini $3^3D_{1,-1}$, $3^3D_{1,+1}$.

4. No, trattandosi di un atomo pesante, varrà l'accoppiamento $j-j$.

2° Esercizio (atomica)

Si consideri il caso di un atomo di Ca nella configurazione eccitata $[\text{Ar}](4s)(4x)$. Per tale configurazione, i livelli di un tripletto regolare dovuto all'interazione spin-orbita hanno le seguenti energie:

$42170,183 \text{ cm}^{-1}$, $42170,536 \text{ cm}^{-1}$, $42171,006 \text{ cm}^{-1}$.

Assumendo di essere in accoppiamento $L-S$ e che le correzioni relativistiche si riducano alla interazione spin-orbita, si chiede:

1. di determinare i valori di L , S , J che hanno dato luogo al tripletto osservato, sapendo che la variazione di energia dei livelli, dovuta alla sola interazione spin-orbita, è data da $\Delta E(J) = [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] A/2$;
2. di determinare il coefficiente A che compare nella espressione di $\Delta E(J)$ di cui al punto 1. Si noti che nel nostro caso di tripletto regolare è $A > 0$;
3. di determinare il valore del momento angolare orbitale x del secondo elettrone;
4. di disegnare in approssimazione di dipolo lo schema delle transizioni permesse dal tripletto verso i livelli della configurazione $(4s)(3d)$.

1. Si ha un tripletto regolare nel caso di shell meno che semipiena, e quindi la variazione alla energia dei livelli, dovuta alla sola interazione spin-orbita è data da $[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] A/2$ con $A > 0$. In tale caso l'energia minima si ha per J minimo, da cui la terza regola di Hund.

Lo splitting fra due livelli successivi è dato dalla regola di Landé

$$\Delta E(J+1) - \Delta E(J) = A(J+1)$$

ove $J+1$ è naturalmente il valore del momento angolare del livello di *energia maggiore* fra i due considerati.

Nel nostro caso, se J è il momento angolare del livello di energia intermedia (e $J-1$, $J+1$ quelli degli altri due livelli rispettivamente di più bassa e alta energia nel tripletto), sarà

$$42170,536 - 42170,183 = 0,353 \text{ cm}^{-1} = AJ$$

$$42171,006 - 42170,536 = 0,470 \text{ cm}^{-1} = A(J+1)$$

da cui

$$0,470/0,353 = (J+1)/J = 1,33 = 4/3 \Rightarrow J=3$$

Pertanto i tre livelli corrisponderanno, in ordine di energia crescente, a $J=2,3,4$

Per le regole di composizione dei vettori, $J \in [|L - S|, L + S]$, e trattandosi di un tripletto ($S=1$), non potrà che essere $L=3$, da cui i termini $3^3F_{2,3,4}$.

$$2. 0,353 \text{ cm}^{-1} = AJ = 3A \Rightarrow A=0,118 \text{ cm}^{-1}$$

3. Essendo il primo elettrone nello stato ($4s$), con $l_1=0$ (e $s_1=1/2$), il secondo dovrà necessariamente essere nello stato ($4f$), con $l_2=3$ (e $s_2=1/2$) perché si abbia $L=3$ e $S=1$.

4. La configurazione ($4s$)($3d$) con

$$l_1=0, l_2=2, s_1=1/2, s_2=1/2$$

da luogo ai termini con $L=2$ e $S=0,1$, ossia ai termini 1D_2 e $^3D_{1,2,3}$

In approssimazione di dipolo, con le regole di selezione $\Delta J=0, \pm 1$ e $\Delta S=0$, potrò avere solo le transizioni ai termini $^3D_{1,2,3}$

$$4^3F_4 \rightarrow 3^3D_3,$$

$$4^3F_3 \rightarrow 3^3D_3, 4^3F_3 \rightarrow 3^3D_2,$$

$$4^3F_2 \rightarrow 3^3D_3, 4^3F_2 \rightarrow 3^3D_2, 4^3F_2 \rightarrow 3^3D_1.$$

Esonero di Materia Condensata del 3 Dicembre 2008

Paolo Calvani – Mario Capizzi

Fisica molecolare

Risolvere un solo esercizio a scelta. Rispondere in modo semplice ma esauriente all'ultima domanda

3° Esercizio (molecolare)

Un fascio laser con $\lambda_{\text{laser}} = 5032 \text{ \AA}$ investe un gas di molecole di HCl. A 90° dalla direzione del fascio incidente si osservano, con uno spettroscopio di basso potere risolutivo, due bande larghe disposte ai due lati di una riga che cade alla frequenza di 16987 cm^{-1} .

Sapendo che la differenza di energia fra i massimi delle due bande è $\Delta\nu = 263 \text{ cm}^{-1}$ e che la temperatura a cui si effettua la misura è $T = 300 \text{ K}$:

1. Identificare le due bande e determinare la *formula* della distanza di ciascuno dei due massimi dalla riga a 16987 cm^{-1}
2. Determinare la costante rotazionale B della molecola nell'ipotesi di rotatore rigido.
3. Dire cosa ci si attende di osservare con uno spettroscopio di potere risolutivo infinito nell'intervallo di energia $16987 \text{ cm}^{-1} \div 22759 \text{ cm}^{-1}$ e commentare la osservabilità effettiva dei vari contributi allo spettro osservato.
4. Determinare il potere risolutivo *minimo* Π dello spettroscopio necessario per risolvere tutte le righe presenti nello spettro suddetto.

Si ricorda che il J dello stato iniziale, corrispondente al massimo di intensità della banda,

è $J_M = \sqrt{T/(2B)} - 0,5$ con B espresso in K; $1 \text{ cm}^{-1} = 1,439 \text{ K}$

1. La riga centrale dello spettro osservato si trova a una energia inferiore a quella della riga eccitatrice, infatti

$$\frac{10^8}{5032} - 16987 = 2886 \text{ cm}^{-1}$$

energia caratteristica di una frequenza vibrazionale. Questa osservazione, unita al fatto che si sia a temperatura ambiente e alla osservazione a 90° , indicano che stiamo osservando lo spettro rotovibrazionale Raman dell'HCl, con un passaggio del sistema dal livello vibrazionale fondamentale al primo eccitato e conseguente diminuzione della energia del fotone riemesso ($\Delta n = +1$). Per le due branche dello spettro rotovibrazionale, il massimo si ha per uno stesso valore del momento angolare del sistema, $J_M = \sqrt{T/(2B)} - 0,5$. Tale

massimo corrisponde però a righe di indice diverso nelle branche S e AS. La distanza dei due massimi dalla riga a 16987 cm^{-1} è data da ,

$$\Delta\nu_S = B[(J_M + 2)(J_M + 3) - J_M(J_M + 1)] = 6B + 4BJ_M$$

$$\Delta\nu_{AS} = B[J_M(J_M + 1) - (J_M - 2)(J_M - 1)] = B(4J_M - 2) = -2B + 8B + 4J_M - 8B = 6B + 4B(J_M - 2)$$

con J_M e B incognite.

2.

$$\begin{cases} \Delta\nu = \Delta\nu_S + \Delta\nu_{AS} = 6B + 4BJ_M + 6B + 4B(J_M - 2) = 4B + 8BJ_M \\ J_M = \sqrt{T/(2B)} - 0,5 \end{cases}$$

$$\begin{cases} J_M = (\Delta\nu - 4B)/8B = \Delta\nu/8B - 0,5 \\ J_M = \sqrt{T/(2B)} - 0,5 \end{cases}$$

$$\Delta\nu/8B = \sqrt{T/(2B)}; \quad (\Delta\nu)^2 = 64B^2 \times k_B T/(2B) = 32Bk_B T$$

$$\Rightarrow B = (\Delta\nu)^2 / 32T = \frac{(263)^2}{32 \times 300/1,439} = 10,37 \text{ cm}^{-1}$$

3. Nell'intervallo di energia indicato, avremo:

- a. la diffusione Rayleigh alla energia del laser, osservabile;
 - b. lo spettro Raman rotazionale, S e AS, con separazione fra le due righe centrali di $12B = 124,4 \text{ cm}^{-1}$ e separazione fra le varie righe successive di $4B = 41,5 \text{ cm}^{-1}$. L'intensità del massimo sarà la stessa per le due branche, entrambe osservabili.
 - c. la branca dello spettro rotovibrazionale con $\Delta n = -1$, oltre alla branca con $\Delta n = +1$ già citata. La branca con $\Delta n = -1$ sarà difficilmente osservabile in quanto la sua intensità è minore di quella della branca con $\Delta n = +1$ di un fattore dovuto alla probabilità di occupazione del primo stato vibrazionale della molecola di HCl, ossia di un fattore $e^{-h\nu_{vib}/k_B T} = e^{-2886/208} \approx 10^{-6}$
4. Il potere risolutivo minimo sarà quello che permette di osservare le righe a più alta energia con la separazione minima, ovvero di risolvere completamente la branca S dello spettro rotovibrazionale (o, se osservabile, la branca AS):

$$\Pi_{rotovib}^{HCl} \geq \left(\frac{\lambda}{\Delta\lambda} \right)_{\min}^{rotovib} = \frac{h\nu_{laser} - h\nu_{vib}^{HCl}}{4B^{HCl}} = \left(\frac{1}{5032 \cdot 10^{-8}} - 2886 \right) / 4 \cdot 10,37 = 410$$

(549 per la AS)

4° Esercizio (molecolare)

Il fascio di un laser a He-Ne ($\lambda_0=6328 \text{ \AA}$) viene inviato su una miscela gassosa di H_2 e D_2 .

Nello spettro diffuso del laser, le quattro righe osservate che cadono più vicino a λ_0 sono $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ di lunghezza d'onda, rispettivamente, $\lambda_\alpha > \lambda_\beta > \lambda_0 > \lambda_\gamma > \lambda_\delta$.

Assumendo che la distanza internucleare R_0 sia la stessa in H_2 e D_2 e sapendo che $\lambda_\alpha=6475 \text{ \AA}$:

1. assegnare le 4 righe alle rispettive transizioni;
2. calcolare le frequenze della 4 righe in cm^{-1} ;

Sapendo poi che la forza elastica, per una separazione internucleare $R=0,83 \text{ \AA}$,

$$\text{è } |F|_{D_2} = |F|_{H_2} = 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ dyne} :$$

3. trovare le frequenze delle transizioni fra i livelli vibrazionali 0 e 1 delle molecole;
4. dire quale delle due righe è più facilmente osservabile e perché.

$$\hbar=1,05 \cdot 10^{-27} \text{ erg}\cdot\text{s}; \quad m_H=1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g}; \quad c=2,99 \cdot 10^{10} \text{ cm/s}; \quad B(\text{cm}^{-1}) = \hbar/4\pi c I; \quad I=\mu R_0^2;$$

$$\tilde{\nu}_{vib} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

1. La differenza di energia fra le due righe date, $\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_\alpha} = \left(\frac{1}{6328} - \frac{1}{6475} \right) \times 10^8 = 359 \text{ cm}^{-1}$,

è quella caratteristica di frequenze rotazionali, il cui spettro dovuto alla diffusione Raman si dispone a cavallo della frequenza eccitatrice. Poiché il deuterio ha massa e momento d'inerzia doppi dell'idrogeno, $10 B(D_2) < 6B(H_2) = 12 B(H_2)$. Pertanto λ_α è la riga S (1-3) di D_2 , λ_β la 0-2 di D_2 , λ_γ la AS 2-0 di D_2 , λ_δ la 3-1 AS di D_2 .

2.

$$359 \text{ cm}^{-1} = 10 B_{D_2} \quad B_{D_2} \cong 36 \text{ cm}^{-1}$$

$$I_{D_2} = \frac{2 \cdot 2}{2 + 2} m_H R_0^2$$

$$\nu_0 = 1/\lambda_0 = 15803 \text{ cm}^{-1}; \quad \nu_\alpha = 15444 \text{ cm}^{-1}; \quad \nu_\beta = 15588 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_\gamma = 16018 \text{ cm}^{-1}; \quad \nu_\delta = 16162 \text{ cm}^{-1}$$

3. Dal valore determinato in precedenza di B si ricava R_0 , quindi k e la frequenza vibrazionale

$$B = \frac{h}{4\pi cI} = \frac{h}{4\pi c\mu R_0^2} \quad \Rightarrow \quad R_0 = \sqrt{\frac{h}{4\pi cB\mu}} = \sqrt{\frac{1,05 \cdot 10^{-27}}{4\pi \times 2,99 \cdot 10^{10} \times 36 \times 1 \cdot 1,66 \cdot 10^{-24}}} =$$

$$= 6,8 \cdot 10^{-9} \text{ cm} = 0,68 \text{ \AA}$$

$$k = \frac{|F|}{R - R_0} = \frac{5,8 \cdot 10^{-4}}{(0,83 - 0,68) \cdot 10^{-8}} = 3,86 \cdot 10^5 \text{ dyne/cm}$$

$$f_{\nu_{D_2}} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi \times 2,99 \cdot 10^{10}} \sqrt{\frac{3,86 \cdot 10^5}{1,66 \cdot 10^{-24}}} = 5,32 \cdot 10^{-12} \times 4,83 \cdot 10^{14} = 2568 \text{ cm}^{-1}$$

$$f_{\nu_{0 \rightarrow 1}^{D_2}} = 15803 - 2568 = 12889 \text{ cm}^{-1}; \quad f_{\nu_{0 \rightarrow 1}^{D_2}} = 15803 - 2568 \cdot \sqrt{2} = 15803 - 3632 = 11694 \text{ cm}^{-1}$$

5° Esercizio (FACOLTATIVO)

Spiegare per quale motivo al tramonto il cielo appare rosso a chi lo osserva verso ovest, azzurro a chi lo osserva verso gli altri punti cardinali.

A causa della dipendenza $1/\lambda^4$ della diffusione Rayleigh dalla lunghezza d'onda della luce, le componenti di lunghezza d'onda minore (blu) della luce solare sono diffuse maggiormente di quelle di lunghezza d'onda maggiore (rosso). Pertanto, quando al tramonto si osserva il cielo nella direzione del sole, ossia a angoli vicini a zero gradi, la componente rossa, meno diffusa, della luce solare domina su quella blu e il cielo appare rosso. Nel caso in cui si guardi in direzione opposta si ha il fenomeno contrario, con la luce blu, più diffusa, che domina la luce diffusa a angoli vicino i 180 gradi, ossia verso l'osservatore.