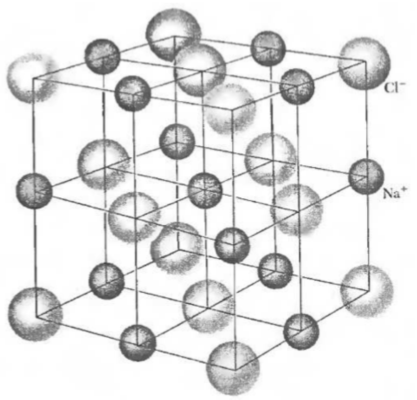
Razcep v kristalnem polju

Matej Krajnc

Obravnavajmo vpliv kristalnega polja na energije valenčnih orbital iona, ki ga obkroža šest nabojev z oktahedralno simetrijo. Primer lahko najdemo v kristalu NaCl, kjer je vsak ion natrija obkrožen s šestimi ioni klora. Elektrostatska interakcija med šestimi naboji q na položajih $(\pm d, 0, 0)$, $(0, \pm d, 0)$, $(0, 0, \pm d)$ ter elektroni petih $3d$ orbital iona v izhodišču bo povzročila spremembo energij teh orbital, ki tako ne bodo več degenerirane.



Slika 1: Kristal NaCl, kjer vsak atom natrija obkroža šest atomov klora z oktahedralno simetrijo.

Potencial naboja q v točki $(\pm d, 0, 0)$ je

$$V = \frac{q}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r}\,,$$

kjer je $r^2 = (x \pm d)^2 + y^2 + z^2$. V bližini izhodišča je $x, y, z \ll d$, zato lahko uporabimo razvoj

$$(1 \pm x)^{-1/2} \approx 1 \mp \frac{1}{2}x + \frac{3}{8}x^2 \mp \frac{5}{16}x^3 + \frac{35}{128}x^4$$

$$V_\pm \propto \frac{1}{d}\left(1 \pm \frac{2x}{d} + \frac{r^2}{d^2}\right)^{-1/2} \approx$$

$$\approx \frac{1}{d}\left[1 - \frac{1}{2}\left(\pm\frac{2x}{d} + \frac{r^2}{d^2}\right) + \frac{3}{8}\left(\pm\frac{2x}{d} + \frac{r^2}{d^2}\right)^2 - \frac{5}{16}\left(\pm\frac{2x}{d} + \frac{r^2}{d^2}\right)^3 + \frac{35}{128}\left(\pm\frac{2x}{d} + \frac{r^2}{d^2}\right)^4 + \mathcal{O}(r^5)\right] =$$

$$= \frac{1}{d}\left(1 \mp \frac{x}{d} - \frac{r^2}{2d^2} + \frac{3x^2}{2d^2} + \frac{3r^4}{8d^4} \pm \frac{3xr^2}{2d^3} \mp \frac{15x^3}{24d^3} - \frac{15x^2r^2}{4d^4} + \frac{35x^4}{8d^4}\right)$$

Seštejemo prispevka dveh od šestih sosedov

$$V_+ + V_- \propto \frac{1}{d}\left(2 - \frac{r^2}{d^2} + 3\frac{x^2}{d^2} + \frac{3r^4}{4d^4} - \frac{15x^2r^2}{2d^4} + \frac{35x^4}{4d^4}\right)\,.$$

Analogno ravnamo še za ostale sosede. Skupen potencial je z nekaj truda

$$V = \frac{q}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{d}\left[6 + \frac{35}{4d^4}\left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4\right)\right]$$

Člen $V_0 \propto \frac{6q}{d}$ je konstanta, zato ne vpliva na orientacijo orbit v središču, zato jo izpustimo

$$V_c = \frac{35}{4}\frac{q}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{d^5}\left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4\right) .$$

Potencial lahko izrazimo s krogelnimi funkcijami. Upoštevamo transformacijo $x = r\cos\varphi\sin\vartheta$, $y = r\sin\varphi\sin\vartheta$, $z = r\cos\vartheta$ in dobimo za potencial

$$\boxed{V_c = \frac{7\sqrt{\pi}}{3}\frac{q}{4\pi\epsilon_0}\frac{r^4}{d^5}\left[Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}}\left(Y_4^4 + Y_4^{-4}\right)\right] ,}$$

kjer je

$$Y_4^0(\vartheta,\varphi) = \frac{3}{16\sqrt{\pi}}(3 - 30\cos^2\vartheta + 35\cos^4\vartheta)$$

$$Y_4^4(\vartheta,\varphi) = \frac{3}{16}\sqrt{\frac{35}{2\pi}}\sin^4\vartheta\,\mathrm{e}^{i4\varphi}$$

$$Y_4^{-4}(\vartheta,\varphi) = \frac{3}{16}\sqrt{\frac{35}{2\pi}}\sin^4\vartheta\,\mathrm{e}^{-i4\varphi}$$

Potencialna energija elektrona, ki se nahaja blizu izhodišča je $-e_0V_c$, od koder lahko izračunamo popravke k elektronskim orbitalam

$$\Delta \equiv \langle\psi| - e_0V_c\,|\psi\rangle$$

Matrika, ki jo moramo diagonalizirati, je že diagonalna, če jo zapišemo v bazi

$$|3d_{z^2}\rangle = |320\rangle$$

$$|3d_{xy}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|322\rangle + |32-2\rangle\right)$$

$$|3d_{xy}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|322\rangle - |32-2\rangle\right)$$

$$|3d_{yz}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|321\rangle - |32-1\rangle\right)$$

$$|3d_{zx}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|321\rangle + |32-1\rangle\right) .$$

Odvisnost od r v izrazu za V_c je samo v faktorju r^4, zato si posebej izračunajmo

$$< r^4 >= \int R_{32}^*(r)r^4R_{32}(r)r^2\mathrm{d}r .$$

Formalno lahko torej integriramo radialni del in dobimo

$$\Delta = -\frac{e_0}{4\pi\epsilon_0}\frac{< r^4 >}{d^5}\langle lm|\,\frac{7\sqrt{\pi}}{3}\left[Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}}(Y_4^4 + Y_4^{-4})\right]|lm\rangle$$

Preostane nam le še integracija po kotu. Navedimo potrebne funkcije za integracijo

$$Y_2^2(\vartheta,\varphi) = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin^2\vartheta\mathrm{e}^{+i2\varphi}$$

$$Y_2^1(\vartheta,\varphi) = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\cos\vartheta\sin\vartheta\mathrm{e}^{+i\varphi}$$

$$Y_2^0(\vartheta,\varphi) = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}(3\cos^2\vartheta - 1)$$

$$Y_2^{-1}(\vartheta,\varphi) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\cos\vartheta\sin\vartheta\mathrm{e}^{-i\varphi}$$

$$Y_2^{-2}(\vartheta,\varphi) = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin^2\vartheta\mathrm{e}^{-i2\varphi}$$

Za lastne energije dobimo:

$$|3d_{z^2}\rangle\,,\,|3d_{x^2-y^2}\rangle\ :\quad \Delta = \frac{3}{5}\Delta_0$$

$$|3d_{xy}\rangle\,,|3d_{yz}\rangle\,,|3d_{zx}\rangle\ :\quad \Delta = -\frac{2}{5}\Delta_0\,,$$

kjer je

$$\Delta_0 = -\frac{5e_0q}{12\pi\epsilon_0}\frac{< r^4 >}{d^5}\ .$$