

Kratka študija razcepa v kristalnem polju, na
primeru enodimenzionalne verige alternirajoče
nabitih ionov

Lenart Zadnik

14. 11. 2013

Problem

Obravnavamo enodimenzionalno verigo ionov z alternirajočim osnovnim nabojem, postavljeno vzdolž osi z . Kot bomo videli, nam taka postavitev omogoča (iz simetrijskih razlogov) razmeroma enostavno rešitev problema. V uvodu bomo na kratko povzeli pomen simetrijskih operacij za degeneracijo, kar nam bo osvetlilo ozadje problema. Bralec, ki ga zanima zgolj problem, lahko uvod preskoči brez skrbi.

Vsebina

1	Uvod	2
2	Postavka	3
3	Perturbacijska teorija	4
4	Razcep energije	7
5	Povzetek	9

1 Uvod

Imejmo poljuben operator A , ter množico simetrijskih operacij, upodobljenih z operatorji S_i , opremljeno z (levim) delovanjem na prostoru valovnih funkcij. Bodita $|\psi\rangle$ in $|\phi\rangle$ neki stanji sistema tako, da je $A|\psi\rangle = |\phi\rangle$. Potem za nek simetrijski operator S_i velja $S_i A S_i^{-1} |\psi\rangle = S_i |\phi\rangle$. Vidimo, da v pretvorjenem sistemu, opazljivki A pripada nov operator, $A' = S_i A S_i^{-1}$.¹

Naj A komutira z vsemi S_i iz množice simetrijskih operacij. Potem za vsak i velja $A' = S_i A S_i^{-1} = A$. Še več: če so $|\psi_k\rangle$ lastna stanja opazljivke A , z lastno vrednostjo a_k , so tudi $S_i |\psi_k\rangle$ lastna stanja te opazljivke, z isto lastno vrednostjo. Toda ta stanja, so za različne i , pri danem k v splošnem različna. Posledica tega je degeneracija spektra operatorja A .

Perturbirajmo sistem tako, da $A + \delta A$ nič več ne komutira z nekaterimi S_j (δA naj bo perturbacija). Operatorji S_j , za katere to velja, niso več v množici simetrijskih operacij perturbiranega sistema. Iz zgoraj navedenega sledi, da je degeneracija zmanjšana, saj je manjša ali enaka številu (z A komutirajočih) simetrijskih operacij.

Primer²: Operator vrtilne količine \mathbf{L} , je generator rotacij, saj operator $\exp(\frac{i}{\hbar} \delta \phi \cdot \mathbf{L})$ predstavlja rotacijo okoli vektorja $\delta \phi$, za kot $\delta \phi$. Iz razvoja eksponentne funkcije sledi za operator A' naslednja formula (v najnižjih redih):

$$A' = A + \frac{i}{\hbar} \sum_{k=1}^3 \delta \phi_k [L_k, A] \quad (1.1)$$

Če namesto A vzamem Hamiltonian, pa operator vrtilne količine komutira z njim, bo sodeč po (1.1) $H' = H$ in imeli bomo degeneracijo. (Namesto same rotacije tu gledamo kar njen generator, saj jo lahko izrazimo z njim.)

Če bomo Hamiltonian perturbirali tako, da porušimo rotacijsko simetrijo (\mathbf{L} in $H + \delta H$ ne komutirata več), iz vsega povedanega sledi zmanjšanje degeneracije.

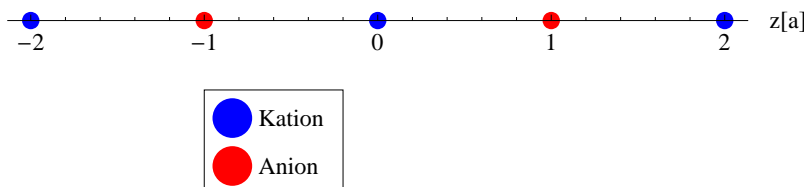
Sedaj smo obnovili znanje, ki nam omogoča malo globlje matematično razumevanje degeneracije in tako tudi bistva problema.

¹V uporabljeni reprezentaciji, si operatorje lahko predstavljamo kot matrike in kompozitum kot matrični produkt.

²[1] str. 107, 108, 109

2 Postavka

Imejmo verigo fiksnih ionov z alternirajočim nabojem $(-1)^n e_0$ (n je indeks mesta, kjer je dan ion), kot jo prikazuje slika 1. Med seboj so oddaljeni za a .



Slika 1: Shema problema

Opazujemo osrednji ion, centriran v izhodišču (0).³ Zanima nas razcep orbital d , v kristalnem polju, torej v Coulombskem potencialu ostalih ionov v verigi. Izkaže se, da je vpliv tega polja močno opazen ravno pri d orbitalah. To ni presenetljivo, saj je verjetnost za nahajanje elektrona daleč od jedra tem večja, čim večja je vrtilna količina (predpostavka je razmeroma naivna).

Stanje, ki opisuje enoelektronsko d orbitalo *izoliranega atoma/iona*, je podano kot $|L, S, L_z, S_z\rangle$. Pri tem je $L = 2$ in $S = \frac{1}{2}$. Po spinu imamo degeneracijo 2, po tirni vrtilni količini pa 5.

Kristalno polje bomo vpeljali kot perturbacijo na Hamiltonian, ki opisuje en elektron v prostem ionu/atomu (2.1). Obravnavali bomo torej perturbacijo na 5-krat degenerirane d orbitale prostega atoma. Perturbacija bo kot Coulombski potencial delovala v realnem vektorskem prostoru. Ker je operator \mathbf{L}^4 generator rotacij v realnem prostoru, lahko taka perturbacija načeloma poruši rotacijsko simetrijo. Kar pa ne velja za spinski prostor: elektrostatski potencial komutira z spinskim operatorjem, saj ne delujeta na istem prostoru. Torej degeneracija po spinu ostane in jo bomo zato ignorirali.

$$H_{pert} = H_0 + \lambda \delta H \quad (2.1)$$

Zapišimo potencial - perturbacijo δH :

$$\lambda \delta H(x, y, z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n (-e_0^2)}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{\sqrt{(z+na)^2 + x^2 + y^2}} + \frac{1}{\sqrt{(z-na)^2 + x^2 + y^2}} \right] \quad (2.2)$$

V točki (x, y, z) opazujemo potencial. Ta točka je nekje v okolici opazovanega iona. Predpostavimo $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \ll na$, kar je res za veliko večino števil n . Kvalitativna slika zaradi morebitne napake v členu $n = 1$ ne bo trpela.

³Naj nas ne moti, da gre za ion. To spremeni le zasedenost zunanje podlupine, nas pa zanima le kvalitativna slika.

⁴ \mathbf{L} se tu nanaša na en elektron.

V tem približku lahko potencial poenostavimo z razvojem. Na tem mestu naj opozorimo, da za porušitev sferne simetrije (to je za nas zanimivo), potrebujemo razvoj do kvadratnega reda. Uporabljamo torej razvoj

$$(1+x)^m = 1 + mx + \frac{1}{2!}m(m-1)x^2 + O(x^3) \quad (2.3)$$

Po razvoju imamo:

$$\begin{aligned} \lambda \delta H(x, y, z) &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n 2(-e_0^2)}{4\pi\epsilon_0 na} + \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n (-e_0^2)}{4\pi\epsilon_0 (na)^3} \right) (3z^2 - r^2) \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n 2(-e_0^2)}{4\pi\epsilon_0 na} + \underbrace{\left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n (-e_0^2)}{4\pi\epsilon_0 (na)^3} \right)}_{\lambda} (2z^2 - x^2 - y^2) \end{aligned} \quad (2.4)$$

V drugem členu (2.4) smo vsoto⁵ po n označili z λ , $\lambda > 0$ (slednje velja, ker je vodilni člen v vsoti pozitiven). V prvem členu prepoznamo Madelungovo konstanto. Ker je potencial določen do konstante natančno, jo izpustimo. Tako imamo prvi pomemben rezultat,

$$\lambda \delta H(x, y, z) = \lambda(2z^2 - x^2 - y^2) = \lambda(3z^2 - r^2) \quad (2.5)$$

3 Perturbacijska teorija

Ker gre za perturbacijo na degenerirano množico stanj, uporabimo temu prirejeno teorijo. Perturbacijski razvoj stanja pravi:

$$|n\rangle = |n^0\rangle + \lambda \sum_{m, m \neq n} \frac{\langle m^0 | \delta H | n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} |m^0\rangle \quad (3.1)$$

Tu so z indeksom 0 označena neperturbirana stanja. Kot vidimo v drugem členu izraza (3.1), degeneracija povzroči divergiranje razvoja. Če poskrbimo, da je matrični element $\langle m^0 | \delta H | n^0 \rangle$ za $m \neq n$ enak nič, se znebimo divergiranja,⁶ hkrati pa od prvega reda perturbiranega stanja nič ne ostane. Do drugega reda natančno, je perturbirano stanje torej kar enako neperturbiranemu. Ker je v bazi neperturbiranih stanj, za katere je $\langle m^0 | \delta H | n^0 \rangle = 0$, $m \neq n$, matrika diagonalna, do tega zaključka pridemo tudi, če gremo eksplicitno iskati lastne vektorje.

Kot smo že omenili, nas zanima razcep d orbital. Te orbitale dobimo z linearnim kombiniranjem petih orbital $|2, \frac{1}{2}, L_z, S_z\rangle$ in so realne. Postopek si oglejmo na enostavnejšem primeru p orbital, saj so te le tri.

⁵Obe vsoti konvergirata, saj členi tvorijo alternirajoče zaporedje in po absolutni vrednosti padajo.

⁶Tedaj do tega izraza, ki ima v imenovalcu ničelno razliko energij v resnici sploh ne pridemo. Za podrobnosti glej [1], str. 204, 205, 206

Zgled: Imejmo krajevne dele valovnih funkcij z vrtilno količino $L = 1$. To so:

$$\begin{aligned}\psi_{1,0} &= \langle \mathbf{r} | 1, 0 \rangle = R_{n,1}(r)Y_{1,0}(\theta, \phi) = f(r)r\cos(\theta)\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \\ \psi_{1,1} &= \langle \mathbf{r} | 1, 1 \rangle = R_{n,1}(r)Y_{1,1}(\theta, \phi) = -f(r)r\sin(\theta)\sqrt{\frac{3}{8\pi}}e^{i\phi} \\ \psi_{1,-1} &= \langle \mathbf{r} | 1, -1 \rangle = R_{n,1}(r)Y_{1,-1}(\theta, \phi) = f(r)r\sin(\theta)\sqrt{\frac{3}{8\pi}}e^{-i\phi}\end{aligned}\quad (3.2)$$

Tvorimo realne funkcije kot:

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{r} | p_z \rangle &= \psi_{1,0} = zF(r) \\ \langle \mathbf{r} | p_x \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{1,-1} - \psi_{1,1}] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} f(r)r\sin(\theta)\sqrt{\frac{3}{8\pi}}(e^{-i\phi} + e^{i\phi}) \\ &= f(r)r\sin(\theta)\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\phi \\ &= xF(r) \\ \langle \mathbf{r} | p_y \rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}} [\psi_{1,-1} + \psi_{1,1}] \\ &= yF(r)\end{aligned}\quad (3.3)$$

$F(r)$ je tu neka sferno simetrična funkcija. Če je perturbacija δH soda, je enostavno videti, da velja v bazi (3.3) naslednja identiteta, $\langle p_i | \delta H | p_j \rangle = \Delta E \delta_{i,j}$. Torej je perturbacijska matrika v tej bazi diagonalna. Lastne vrednosti po diagonalni, so kar razcepi energij, ΔE .⁷

Vrnimo se k d orbitalam. Podobno kot v zgledu, lahko tudi v primeru $L = 2$, konstruiramo realne funkcije. Ker so že tolikokrat preverjene, jih bomo kar zapisali:

$$\begin{aligned}d_{xy}(\mathbf{r}) &= xyf(r) = \langle \mathbf{r} | xy \rangle \\ d_{xz}(\mathbf{r}) &= xzf(r) = \langle \mathbf{r} | xz \rangle \\ d_{yz}(\mathbf{r}) &= yzf(r) = \langle \mathbf{r} | yz \rangle \\ d_{x^2-y^2}(\mathbf{r}) &= \frac{x^2 - y^2}{2}f(r) = \langle \mathbf{r} | x^2 - y^2 \rangle \\ d_{z^2}(\mathbf{r}) &= \frac{2z^2 - x^2 - y^2}{2\sqrt{3}}f(r) = \langle \mathbf{r} | z^2 \rangle\end{aligned}\quad (3.4)$$

⁷Matrika nemotenege Hamiltoniana nas v nobenem računu ne zanima, saj lahko energijsko skalo poljubno prestavim. Zanimivi so zgolj razcepi energij.

Funkcija f je sferno simetrična, torej soda. Spomnimo se še: perturbacija ima obliko $\lambda \delta H = \lambda(2z^2 - x^2 - y^2)$. Perturbacijska matrika je simetrična. Zapišimo jo v *urejeni* bazi, $\{|xy\rangle, |xz\rangle, |yz\rangle, |x^2 - y^2\rangle = |x^2, y^2\rangle, |z^2\rangle\}$.

$$\lambda \begin{bmatrix} \langle xy | \delta H | xy \rangle & \langle xy | \delta H | xz \rangle & \langle xy | \delta H | yz \rangle & \langle xy | \delta H | x^2, y^2 \rangle & \langle xy | \delta H | z^2 \rangle \\ \langle xz | \delta H | xy \rangle & \langle xz | \delta H | xz \rangle & \langle xz | \delta H | yz \rangle & \langle xz | \delta H | x^2, y^2 \rangle & \langle xz | \delta H | z^2 \rangle \\ \langle yz | \delta H | xy \rangle & \langle yz | \delta H | xz \rangle & \langle yz | \delta H | yz \rangle & \langle yz | \delta H | x^2, y^2 \rangle & \langle yz | \delta H | z^2 \rangle \\ \langle x^2, y^2 | \delta H | xy \rangle & \langle x^2, y^2 | \delta H | xz \rangle & \langle x^2, y^2 | \delta H | yz \rangle & \langle x^2, y^2 | \delta H | x^2, y^2 \rangle & \langle x^2, y^2 | \delta H | z^2 \rangle \\ \langle z^2 | \delta H | xy \rangle & \langle z^2 | \delta H | xz \rangle & \langle z^2 | \delta H | yz \rangle & \langle z^2 | \delta H | x^2, y^2 \rangle & \langle z^2 | \delta H | z^2 \rangle \end{bmatrix}$$

V zgornji matriki bodo razen modro obarvanega, očitno vsi izvendiagonalni elementi enaki nič. Integrand (glej še (3.4)), bo namreč vsaj v eni spremenljivki lih, integriramo pa po celem prostoru. Modro obarvani element moramo poračunati posebej. Eksplicitno ga zapišimo⁸:

$$\langle x^2, y^2 | \delta H | z^2 \rangle = \lambda \int \int \int dx dy dz \frac{2z^2 - x^2 - y^2}{2\sqrt{3}} f(r) \frac{x^2 - y^2}{2} f(r) \delta H(x, y, z) \quad (3.5)$$

Ker je sistem invarianten na rotacijo okoli z osi⁹, napravimo spremembo koordinat v smislu rotacije za $\pi/4$:

$$\begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = \underbrace{\begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}}_J \begin{bmatrix} u \\ v \end{bmatrix} \quad (3.6)$$

Od tod hitro vidimo:

$$\begin{aligned} x^2 - y^2 &= 2uv \\ x^2 + y^2 &= u^2 + v^2 \end{aligned} \quad (3.7)$$

Ker pa je prehodna matrika J linearna preslikava, je kar enaka svojemu odvodu, $d(J) = J$. Ta preslikava torej ohranja površinski element, $dx dy = du dv$. Če to ugotovitev in enakosti (3.7) nesemo v (3.5) ugotovimo, da gre za integral, ki je kar enak integralu $\langle uv | \delta H | z^2 \rangle = 0$.

*Sklep: v bazi d orbital je matrika, ki pripada perturbaciji, diagonalna.*¹⁰

⁸ $f(r)$ je eksponentno padajoča in poskrbi za konvergenco integralov, kljub njihovi na prvi pogled sumljivi obliki.

⁹Pri tem se $x^2 + y^2$ ohranja.

¹⁰Opozorimo naj, da bi se v primeru, ko bi verigo postavili v smeri osi x , pojavil 2×2 blok, ki bi ga morali posebej diagonalizirati. V kvantni mehaniki je po navadi z os preferenčna.

4 Razcep energije

Sedaj bomo diagonalne elemente izrazili z enim samim, ter tako dobili končno kvalitativno sliko razcepa. Lotimo se prvega diagonalca.

$$\begin{aligned}
I_1 &= (\lambda \langle x^2, y^2 | \delta H | x^2, y^2 \rangle =) \lambda \langle xy | \delta H | xy \rangle = \lambda \int \int \int dx dy dz (xy)^2 (f(r))^2 \delta H(x, y, z) \\
&= \lambda \int \int \int dx dy dz (xy)^2 (f(r))^2 (2z^2 - x^2 - y^2) \\
&= \lambda \int \int \int dx dy dz (f(r))^2 (2z^2 x^2 y^2 - x^4 y^2 - y^4 x^2) \\
&= 2 \underbrace{\lambda \int \int \int dx dy dz (f(r))^2 z^2 x^2 y^2}_A - \lambda \underbrace{\int \int \int dx dy dz (f(r))^2 x^4 y^2}_B \\
&\quad - \lambda \underbrace{\int \int \int dx dy dz (f(r))^2 y^4 x^2}_B \\
&= 2(A - B)
\end{aligned} \tag{4.1}$$

Zadnja dva člena v (4.1) sta enaka, saj spremenljivki nastopata simetrično, integriramo pa po celem prostoru. Drugo enakost v (4.1) pa dobimo z že znano transformacijo koordinat, $(x, y) \mapsto (u, v)$. Na podoben način dobimo:

$$\begin{aligned}
I_2 &= \lambda \langle xz | \delta H | xz \rangle = \lambda \langle yz | \delta H | yz \rangle = (B - A) \\
I_3 &= \lambda \langle z^2 | \delta H | z^2 \rangle = \frac{1}{2}C + A - \frac{3}{2}B,
\end{aligned} \tag{4.2}$$

kjer so:

$$\begin{aligned}
A &= \lambda \int \int \int dx dy dz (f(r))^2 x^2 y^2 z^2 \\
B &= \lambda \int \int \int dx dy dz (f(r))^2 x^4 y^2 \\
C &= \lambda \int \int \int dx dy dz (f(r))^2 x^6.
\end{aligned} \tag{4.3}$$

Če v integral C iz (4.3) vstavimo $x = \frac{u-v}{\sqrt{2}}$, v integral A iz (4.3) pa $x = \frac{u-v}{\sqrt{2}}$ in $y = \frac{u+v}{\sqrt{2}}$, dobimo naslednje zveze:

$$\begin{aligned}
B &= 3A \\
C &= 5B = 15A.
\end{aligned} \tag{4.3}$$

Razvijmo en tak integral za zgled.

Zgled:

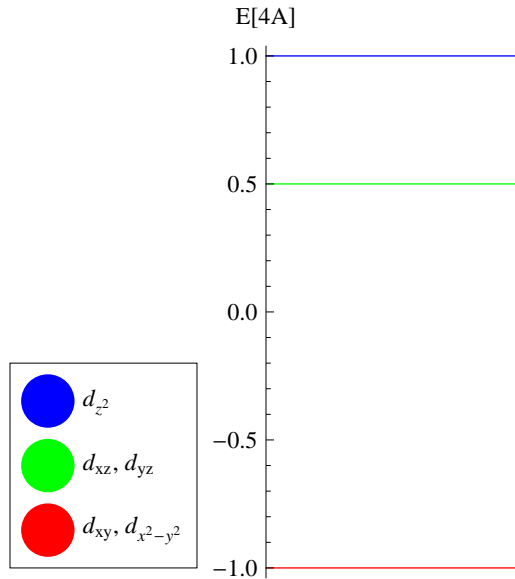
$$\begin{aligned}
 C &= \lambda \int \int \int dx dy dz (f(r))^2 x^6 = \lambda \int \int \int dudvdz (f(r))^2 \frac{1}{8} (u-v)^6 \\
 &= \lambda \int \int \int dudvdz (f(r))^2 \frac{1}{8} (u^6 - 6u^5v + 15u^4v^2 - 20u^3v^3 + 15u^2v^4 - 6uv^5 + v^6) \\
 &= \lambda \int \int \int dudvdz (f(r))^2 \frac{1}{8} (u^6 + 15u^4v^2 + 15u^2v^4 + v^6) \\
 &= \frac{1}{8}C + \frac{15}{8}B + \frac{15}{8}B + \frac{1}{8}C = \frac{1}{4}C + \frac{15}{4}B
 \end{aligned} \tag{4.4}$$

Torej res velja $C = 5B$.

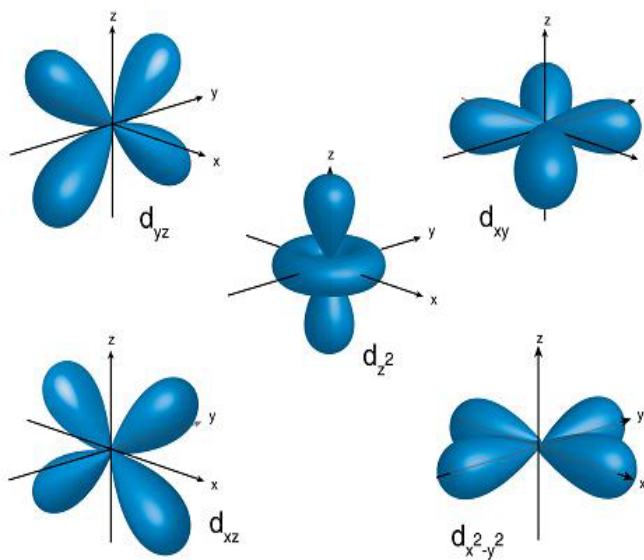
Končni rezultat je torej

$$\begin{aligned}
 I_1 &= -I_3 \\
 I_2 &= \frac{1}{2}I_3 \\
 I_3 &= 4A = 4\lambda \int \int \int dx dy dz (f(r))^2 x^2 y^2 z^2
 \end{aligned} \tag{4.5}$$

in je prikazan na sliki 2.



Slika 2: Razcep v kristalnem polju

Slika 3: Slika d orbital

Na sliki 3 so upodobljene d orbitale. Vzdolž osi z si lahko predstavljamo nanešene ione. Ni torej presenetljivo, da bo energija po razcepu tem višja, čim bolj bo neka orbitala razpotegnjena vzdolž te osi.

5 Povzetek

Kristalno polje poruši sferno simetrijo ter tako zmanjša degeneracijo energije po z komponenti vrtilne količine. Obravnavali smo primer d orbital. Polje v kristalu smo upoštevali kot perturbacijo na degeneriran set osnovnih stanj, ki so opisovala elektrone v podlupini z $L = 2$.

Uporabili smo perturbacijsko teorijo za degenerirana stanja. Standardni postopek je bila diagonalizacija matrike, ki pripada perturbaciji. Pri tem smo si pomagali z simetrijskimi lastnostmi integrandov.

Lastne vrednosti so bile prvi popravki k energiji, torej razmiki perturbiranih nivojev. Videli smo, da imajo perturbirane orbitale tem višjo energijo, čim bolj so razpotegnjene v z smeri, to je v smeri verige ionov.

Literatura

- [1] Franz Schwabl: *Quantum mechanics*. Springer, Berlin-Heidelberg, 4th Edition, 2007.
- [2] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin: *Solid state physics*. Brooks/Cole, Belmont, 1976.
- [3] M. Kranjc, T. Suhovršnik: *Poročili z vaj iz Fizike kondenzirane snovi*. FMF, Ljubljana, 2011,2012.